

N° D'ORDRE:

69

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(*Chimie industrielle*)

PAR

Marcel KAPP

Ingénieur-chimiste I. C. I. F. C. S. L.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — OXYDATION DU SULFURE DE SODIUM EN
SOLUTION.

2^e THÈSE: — LES MÉTAUX, CATALYSEURS D'OXYDATION.

Soutenues le

1932 devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER *Président.*

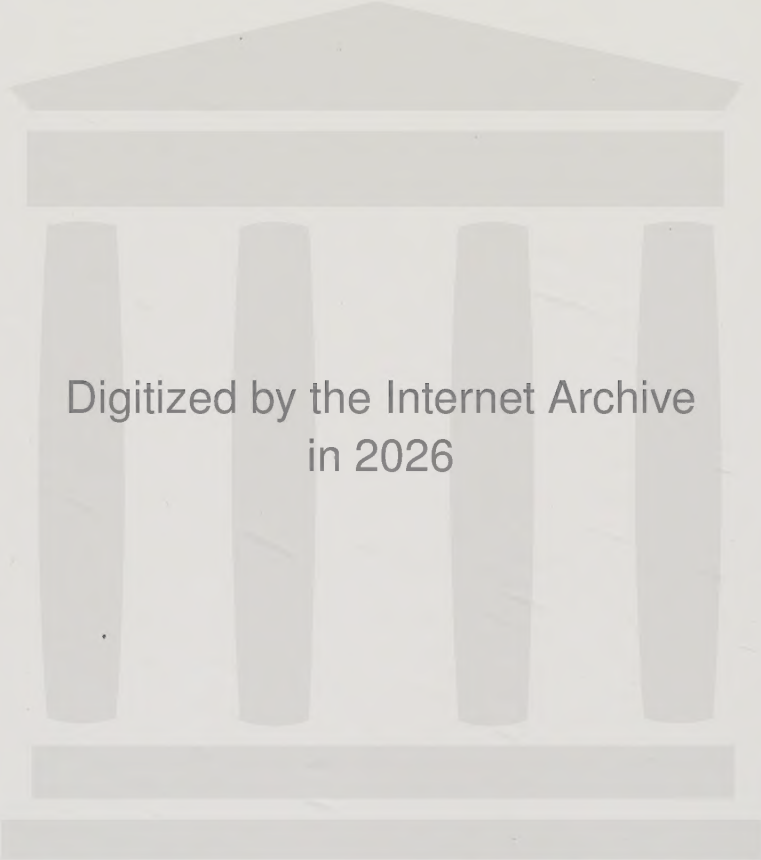
M. LEMARCHANDS.....) *Examineurs.*

C. FROMAGEOT.....)

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT
(*Personnel intéressé*)

—
1932



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie industrielle)

PAR

Marcel KAPP

Ingénieur-chimiste I. C. I. F. C. S. L.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — OXYDATION DU SULFURE DE SODIUM EN
SOLUTION.

2^e THÈSE. — LES MÉTAUX, CATALYSEURS D'OXYDATION.

Soutenues le

1932 devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER *Président.*

M. LEMARCHANDS.....) *Examineurs.*

C. FROMAGEOT.....)

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT
(Personnel intéressé)

1932

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱, ☉ I., ✚, P. N., Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY, ✱, ☉ I., ✚.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱, ☉ I.
GÉRARD, O. ✱, ☉ I., ✚ C.
RIGOLLOT, ✱, ☉ I.
OFFRET, ✱, ☉ I., ✚.
COUTURIER, ✱, ☉ I., ✚.
KÖHLER, O. ✱, ☉ I., ✚.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱, ☉ I., ✚, P. N., Membre de l'Institut,
Chimie générale.
DULAC, ✱, ☉ I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱, ☉ I., ✚, *Astronomie physique.*
SIRE, ☉ I., ✚, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O. ✱, ☉ I., *Chimie industrielle.*
BEAUVÉRIE, ✱, ☉ I., ✚ C., *Botanique.*
THOVERT, ✱, ☉ I., ✚, *Physique.*
CARDOT, ☉, *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱, ☉ I., ✚, *Zoologie.*
LONGCHAMON, ✱, ☉, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱, ☉ I., *Chimie générale.*
ROMAN, ☉ I., *Géologie.*
DÉJARDIN, ☉, *Physique.*
DOUIN, ☉, *Botanique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHANDS, ☉ I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD, ☉, *Mathématiques.*
SOLLAUD, ☉ I., *Zoologie.*

Maîtres de conférences

et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET, ☉ I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱, ☉ I., *Anthropologie.*
PELOSSE, ☉ I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, ☉ I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, ✱, ☉ I., *Matières colorantes artificielles.*
Mlle BACHRACH, ☉ I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, ☉ I., *Géologie.*
DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des Roches.*

Secrétaire

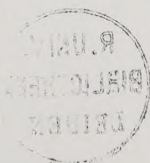
Mme NÉTIEN, ☉ I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie Industrielle
à la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur-adjoint à l'Ecole de Chimie Industrielle,
Directeur de l'Ecole Française de Tannerie,
Officier de la Légion d'Honneur.*

*Hommage de profond
respect et de bien vive
reconnaissance.*



A MA MÈRE

A MON PÈRE

*Bien faible témoignage
de gratitude et d'affection
pour tout ce qu'ils ont fait
pour moi.*

A LA MÉMOIRE DE MA SŒUR SUZANNE,

décédée le 17 juin 1931

*Pieux souvenir à Celle
qui m'a donné de si beaux
exemples.*

A TOUS LES MIENS

A M. L. PASSOT,
Sous-Directeur du Crédit Lyonnais de Lyon.

A MES ANCIENS PROFESSEURS

*En témoignage de ma
reconnaissance.*

A MES AMIS

INTRODUCTION

Les eaux résiduaires des Tanneries utilisant le sulfure de sodium pour l'épilage des peaux, les eaux résiduaires de teinture avec les colorants au soufre, ainsi que les eaux résiduaires des fabriques de viscose, renferment des quantités notables de sulfure de sodium. Déversées brutalement dans les égouts ou dans les cours d'eau à faible débit, elles peuvent occasionner des accidents ou, tout au moins, apporter un certain trouble dans le développement et la reproduction du poisson.

Une réglementation de plus en plus sévère imposée aux industriels par les décrets préfectoraux (1) a mis ceux-ci dans la nécessité de prendre toutes les précautions compatibles avec la marche de leurs usines (2).

Il nous a donc paru intéressant de rechercher les possibilités que l'on pouvait envisager en vue de la destruction du sulfure de sodium dans ces solutions, par des moyens aussi peu coûteux que possible, de manière à fournir aux intéressés les bases scientifiques susceptibles de les guider dans le choix d'une méthode de traitement de leurs eaux résiduaires.

A ce point de vue, tous les procédés basés sur la précipitation de sulfures insolubles sont à rejeter, vu les dépenses journalières qu'ils entraîneraient. Seul le procédé basé sur l'oxydation par l'oxygène de l'air est à retenir. Cette oxydation peut être réalisée de deux manières différentes :

1° Par dilution de la solution de sulfure avec de l'eau aérée.

2° Par action de l'air sur la solution de sulfure (barbotage ou agitation), avec ou sans emploi de catalyseurs.

(1) Par exemple, l'Ordonnance du Préfet de Police du 1^{er} août 1928 pour le département de la Seine.

(2) Une étude sur la désulfuration des eaux ammoniacales des usines à gaz a déjà été faite en 1929 par M. Yvan QUERET. (Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur de l'Université de Paris-Pharmacie).

Nous avons divisé notre étude en quatre parties qui traitent :

Partie I : Du mécanisme de l'oxydation, du mode de dosage des solutions de sulfure et de l'oxydation du sulfure de sodium par dilution avec une eau aérée.

Partie II : De l'oxydation d'une solution de sulfure diluée (à 0,39 %), par insufflation d'air.

Partie III : De l'oxydation par l'air en présence de catalyseurs et mélanges de catalyseurs ; de l'action du chlore ; de l'influence des rayons ultra-violet.

Partie IV : Des essais d'oxydation d'une solution relativement concentrée en Na^2S .

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires de la Chaire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de M. le Professeur Meunier, dont l'appui constant et les encouragements m'ont tout particulièrement permis d'apprécier la grande indulgence et la bienveillance toute paternelle. Appliquée à cette étude, la clarté de ses raisonnements, bien connue de tous, a donné une signification précise à de longues séries d'essais, dont il m'aurait été bien difficile de tirer seul tous les enseignements.

Je le prie d'accepter l'expression de ma sincère gratitude.

Ma reconnaissance va également à M. le Professeur Lemarchands, dont les conseils judicieux m'ont été d'un précieux secours.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à M. L. Chatin, du Comptoir des Textiles artificiels, dont le bienveillant et généreux concours m'a permis d'effectuer ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

MÉCANISME DE L'OXYDATION

Les nombreux essais que nous avons effectués sur des solutions de sulfure de sodium permettent d'établir le processus de l'oxydation de ce corps en solution étendue.

Nous avons constaté, en premier lieu, que l'oxydation par l'air de Na_2S conduisait à la formation de soufre et de soude ; des réactions secondaires se produisent ensuite entre ces deux corps.

I. Formation de soufre et de soude. — Examinons tout d'abord si la formation de ces corps peut être exprimée par une relation simple, sans faire intervenir l'hydrolyse. On aurait : $\text{SNa}^2 + 1/2 \text{O}^2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{S}$.

(l'action de l'eau sur Na_2O étant considérée comme réaction secondaire). Cette réaction est irréversible et on peut exprimer, comme suit, la vitesse d'oxydation :

$$\frac{dx}{dt} = KC_1^{n_1} C_2^{n_2}$$

K étant la constante de vitesse à température fixe, C_1 et C_2 les concentrations de sulfure et d'oxygène à l'instant t , n_1 et n_2 les nombres de molécules grammes de chacun des corps intervenant dans la réaction.

Soient : a la quantité de sulfure existant à l'instant zéro, b celle de l'oxygène au même moment ; si x est la quantité de sulfure détruit à l'instant t , $(a-x)$ représente la concen-

tration du sulfure, et $(b-x)$ celle de l'oxygène à cet instant ; on pourra écrire, en tenant compte des proportions moléculaires présentes à ce moment :

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - x)^{1/2}$$

Cette équation intégrée donne :

$$-2 \frac{1}{\sqrt{a-b}} \left[\operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{b}{a-b}} \right] = Kt$$

Si donc l'oxydation se produit suivant la réaction (1), on devra trouver pour K , quelles que soient les valeurs de x et de t :

$$K = \frac{-2 \left[\operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{b}{a-b}} \right]}{t \sqrt{a-b}}$$

Nous avons calculé ces valeurs pour les essais : N^{os} 173, 177, 182 (tableau 3). Nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour $t = 5'$	$K = 0,372$
$t = 45'$	$K = 0,172$
$t = 21600'$	$K = 0,0004$

K n'étant pas constant, l'oxydation du sulfure ne s'effectue donc pas uniquement par le processus indiqué, ce qu'il était d'ailleurs facile de prévoir.

2° L'hypothèse que l'oxydation s'opère après hydrolyse préalable du sulfure doit donc être admise. Pour des solutions très diluées de sulfure, comme celles que nous avons étudiées, l'hydrolyse a lieu suivant l'équation :



tandis que dans des solutions plus concentrées, elle s'effectue de la façon suivante :



Dans les conditions de nos expériences, les solutions employées étant diluées, l'oxydation porte sur l'acide sulfhydrique :



II. Réactions secondaires. — 1° *Formation de polysulfures* : Le soufre d'oxydation de SH^2 se trouvant en quelque sorte à l'état naissant, il se dissout facilement dans Na^2S non hydrolysé, s'il n'est en trop grande quantité ; il y a formation de polysulfures :

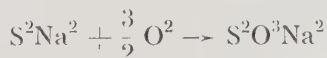


Nous verrons par la suite que ceux-ci jouent un rôle important dans l'augmentation ou la diminution de la vitesse d'oxydation.

2° *Formation de sulfite et d'hyposulfite* : Nous avons reconnu la présence de sulfite dans certaines solutions oxydées, en éliminant le sulfure de sodium par le chlorure de cadmium et ajoutant à la solution du chlorure de strontium : $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$ étant assez soluble et SO^3Sr beaucoup moins $\left(\frac{1}{800}\right)$, lui seul reste sur le filtre. Après lavage et entraînement du précipité par l'eau distillée, l'addition d'un acide fort dégage abondamment de l'anhydride sulfureux, sans précipitation de soufre (ce qui indique l'absence de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$). La formation d'hyposulfite a été constatée dans toutes les solutions oxydées, par sa réaction caractéristique sur l'azotate d'argent : le précipité blanc d'hyposulfite d'argent s'altère très rapidement et vire au noir, par suite de la formation de sulfure d'argent :



L'hyposulfite ne se forme pas suivant la réaction :



car :

1) celle-ci n'est admise que lorsque l'oxydation est lente (1), ce qui n'est pas le cas pour nos essais ;

2) elle fait intervenir l'oxygène, ce qui ne cadre pas avec les résultats trouvés, car, par suite de l'absorption de l'oxygène, théoriquement nécessaire pour cette formation, il serait impossible d'atteindre l'oxydation obtenue ; par exemple, pour l'essai 182 (tableau 3), qui est oxydé en

(1) TREADWELL : T. I., p. 376.

vase clos, la teneur de la solution en air et la quantité d'hyposulfite formé sont telles, qu'au lieu d'obtenir 11,3 %, on n'aurait pu dépasser 6,9 % d'oxydation.

Il faut donc admettre l'action du soufre dissous dans le sulfure de sodium, sur la soude provenant de l'hydrolyse. On a, en premier lieu :



Aussitôt formé, le sulfite entre en réaction avec les polysulfures restants ; on a par exemple :



Tant qu'il restera des polysulfures, le sulfite sera intégralement transformé en hyposulfite.

La formation de sulfite (puis d'hyposulfite), à partir des polysulfures et de la soude, est démontrée par les essais 3.176 à 3.180 (tableau 35). Dans les premiers de cette série, la soude est en quantité négligeable par suite de l'addition d'acide ($\text{pH} = 9$). aussi, bien qu'il y ait des polysulfures (il y a oxydation faible), il ne se forme pas d'hyposulfite (donc de sulfite). Lorsque l'oxydation est plus avancée, la soude se trouvant en plus grande quantité, on constate la présence d'hyposulfite.

Remarquons que *la formation de sulfite (et d'hyposulfite) retarde l'oxydation d'une solution de sulfure de sodium* car, pour *une* molécule de sulfite formé, il y a *régénération de deux* molécules de Na^2S , à partir de soufre provenant déjà d'une oxydation antérieure.

3° *Formation de sulfate* : Oxydé par l'air, le sulfure de sodium donne rarement du sulfate.

La réaction des polysulfures sur la soude, conduisant à sa formation, étant très endothermique (— 82,3 Kg.-joules) ; le sulfate ne peut provenir que de l'oxydation du sulfite.

4° *Formation de carbonates* : Si l'air d'oxydation contient du gaz carbonique, celui-ci neutralise la soude provenant de l'hydrolyse et donne du bicarbonate ou du carbonate.

En résumé, une solution partiellement oxydée peut donc contenir :

du sulfure de sodium,
des polysulfures,
du sulfite,
de l'hyposulfite,
du sulfate (rarement),
de la soude,
des carbonates alcalins.

CHAPITRE II

TITRAGE DES LIQUEURS PRIMITIVES ET DES LIQUEURS OXYDÉES

Nous avons titré le sulfure de sodium par la liqueur d'iode.

Ce dosage est basé sur la réaction :



Il faut donc 2 atomes d'iode pour 1 atome de soufre, pouvant donner de l'acide sulfhydrique.

Le titrage est exact lorsque la solution de sulfure est fraîche et a été préparée avec un sel pur.

Lorsque la liqueur est oxydée, les produits de cette oxydation peuvent réagir sur l'iode ; comme nous l'indiquons dans le chapitre précédent, une solution partiellement oxydée peut contenir, suivant les cas :

- du sulfure de sodium,
- des polysulfures,
- des sulfites (quelquefois),
- de l'hyposulfite,
- du sulfate (rarement),
- de la soude caustique,
- des carbonates.

Les sulfates mis à part, tous ces corps réagissent sur l'iode.

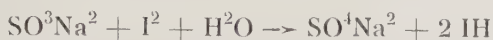
Les polysulfures réagissent suivant l'équation théorique :



Ils n'entraînent aucune erreur dans le titre en sulfure SNa^2 . En effet, seul, le soufre du monosulfure compris dans la molécule de polysulfure S^nNa^2 est titré ; c'est d'ailleurs le seul qui soit transformable en SH^2 par réaction avec les

acides ; donc la molécule $\text{S}^{\text{VI}}\text{Na}^2$ doit être comptée comme une molécule SNa^2 et elle l'est par ce titrage.

Mais les autres corps : sulfite, hyposulfite, soude, faussent le résultat du titrage : bien que ne dégageant pas d'hydrogène sulfuré par l'action des acides, ils titrent à l'iode suivant les réactions :



Pour connaître la teneur exacte de la solution en *soufre donnant* SH^2 *par les acides*, il faut tenir compte de ces diverses causes d'erreur.

Dans ce but, nous avons adopté le mode opératoire de séparation des sulfures et de l'hyposulfite, en le modifiant et le perfectionnant, afin d'avoir un titrage rapide.

Dans les ouvrages de chimie analytique, il est dit que l'on sépare le sulfure d'avec l'hyposulfite et les sulfites, par emploi du carbonate de cadmium. Mais, celui-ci étant très peu soluble, la précipitation du sulfure de cadmium n'est complète qu'après plusieurs heures. Enfin, cette méthode est indiquée pour un dosage pondéral alors que celle que nous allons décrire — et dont nous nous sommes servi avec succès tout au long de cette étude — s'applique à un dosage volumétrique, bien plus rapide.

Dans un premier essai, à un volume connu de solution oxydée, placée dans un erlenmeyer, par exemple 10 cc., ajouter 50 à 100 cc. d'eau distillée, de l'empois d'amidon, quelques centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique (opérer en présence de phénol-phtaléine, si l'on craint d'en mettre un trop grand excès), titrer immédiatement après cette dernière addition, au moyen d'une liqueur d'iode, de titre connu. Le volume de liqueur correspond à $\text{SNa}^2 + \text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + \text{SO}^3\text{Na}^2$ (s'il y en a), car la soude a été neutralisée par l'acide ajouté.

Dans un second essai, à 20 cc. de solution, ajouter une goutte de phénol-phtaléine, de l'acide tartrique, goutte à goutte, jusqu'à décoloration, étendre à 40 cc. exactement,

ajouter du *chlorure de cadmium pulvérisé et anhydre* (1). Il se dissout immédiatement et précipite les ions $S^{=}$. Filtrer sur filtre plissé sec, recevoir le filtrat dans un récipient sec, en titre 20 cc. (qui correspondent aux 10 cc. du premier essai) ; ce titrage donne la quantité $S^2O^3Na^2 + SO^3Na^2$ (s'il y en a), car NaOH a été neutralisée avant la précipitation par le cadmium, et celui-ci a donné, avec le sulfure, du SCd , qui est resté sur le filtre.

En retranchant le deuxième volume d'iode du premier, on obtient le volume de liqueur d'iode correspondant à SNa^2 seul.

Explication du mode opératoire. A) Premier dosage. —

1° Comme nous l'avons dit, l'acide ajouté neutralise la soude, qui ne peut donc absorber de l'iode. Nous avons trouvé que l'acide convenant le mieux, parce que chassant le moins SH^2 de sa solution, était l'acide tartrique : en opérant rapidement, on ne perçoit aucune odeur ; il ne se produit pas de pertes.

2° L'addition d'eau distillée a pour but d'augmenter les possibilités de dissolution de SH^2 , libéré par l'hydrolyse du sulfure accrue par l'addition d'acide. Lorsque les solutions de sulfure sont très diluées, il est important de vérifier la « neutralité à l'iode » de cette eau. Nous avons constaté, en effet, qu'un litre de l'eau dont nous avons fait usage, exigeait 5 milligrammes d'iode avant de se colorer en bleu par l'empois d'amidon. Le titre de notre liqueur d'iode étant de 2,50 ‰, lorsque nous ajoutions 50 cc. d'eau au minimum à notre essai, l'erreur entraînée était de

$$\frac{5 \times 50}{1000 \times 2,5} = 0,1 \text{ cc. au minimum, sur 10 cc.}$$
 Aussi, nous « neutralisons » cette eau avant utilisation, par l'iode, jusqu'à coloration par l'empois d'amidon.

3° Lorsqu'il y a une quantité suffisante de sulfure, l'excès d'acide tartrique ajouté, comme nous l'avons vérifié, ne décompose pas l'hyposulfite présent dans la solution : il réagit d'abord sur SNa^2 pour donner SH^2 . Par conséquent, lorsqu'une solution sera très oxydée, on devra neutraliser

(1) Obtenu en déshydratant à 70° dans le vide, le chlorure cristallisé.

très exactement la soude en présence de phénol-phtaléine, l'hyposulfite n'étant plus protégé.

4° Pour avoir des résultats exacts, il faut que le volume d'iode ajouté ne dépasse pas 10 cc. : en opérant ainsi, la durée du dosage est très courte. Le titre de la liqueur d'iode et la prise d'essai du sulfure devront donc être choisis judicieusement.

La solution de sulfure, au moment du dosage, doit contenir au plus 0,6 à 0,7 0/00 de SNa^2 ; au delà, il y a perte en SH^2 . Si on a donc à titrer une solution concentrée, une dilution préalable avec une eau *légèrement alcaline* s'impose.

B) Deuxième dosage. — 1° La neutralisation de la soude a pour but d'empêcher la formation d'hydroxyde de cadmium par réaction avec Cl^2Cd : nous avons constaté que ce précipité, en quantité suffisante, adsorbe une partie de l'hyposulfite contenu dans la solution. Le dosage serait donc faussé en donnant un titre trop fort en SNa^2 .

L'addition de l'acide doit se faire avec les mêmes précautions que précédemment. Il n'y a pas lieu de s'inquiéter des pertes en SH^2 , au cours de la manipulation, l'hyposulfite seul devant être titré.

Nous avons vérifié l'exactitude du procédé par les essais suivants :

a) Nous avons ajouté à une solution d'hyposulfite de titre connu, quelques gouttes de soude concentrée. Nous avons prélevé un essai et lui avons fait subir le traitement indiqué : neutralisation, dilution, précipitation, filtration. Le titre trouvé, après ces opérations, a été le même qu'avant.

b) Nous avons ajouté du sulfure de sodium pur à une solution titrée de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$; en appliquant le mode opératoire à une prise d'essai convenable, nous avons retrouvé exactement le titre de la solution d'hyposulfite.

2° La précipitation totale du sulfure en SCd est instantanée, si l'on a ajouté du chlorure de cadmium en quantité suffisante. Dans le cas contraire, le filtrat, au lieu d'être limpide et incolore, est colloïdal et coloré en jaune ; pour éviter une seconde filtration, le mieux est de vérifier la liqueur par un papier-filtre imprégné d'acétate de plomb.

D'une manière générale, l'acide tartrique (dans la première opération) et le chlorure de cadmium (qui se trouve en excès dans le filtrat, pour la seconde), n'ont aucune influence sur l'iode, dans les conditions des titrages.

Il faut moins de 10 minutes pour effectuer le dosage complet.

Teneur en hyposulfite et calcul de la proportion de sulfure transformé en hyposulfite. — Le titre en hyposulfite est donné par le volume d'iode du second dosage.

Il est important de connaître la proportion de sulfure détruit, qui a donné de l'hyposulfite.

Voici un exemple de calcul, appliqué à l'essai 1117 (tableau 9).

Quantité de sulfure disparue : 165 mlgr.

Quantité d'hyposulfite formée : 105 mlgr.

Quantité de sulfure dont il provient : 103,5 mlgr.

$$\% \text{ de transformation} : \frac{103,5 \times 100}{165} = 69 \%$$

En général, lorsque ce pourcentage de transformation est égal à 100, tout le sulfure détruit a été transformé en hyposulfite. S'il est inférieur à ce nombre, le reste de SNa^2 a donné du soufre (formation de polysulfures). S'il est supérieur à 100, il y a formation d'hyposulfite et de sulfite (une molécule de SO^3Na^2 absorbe 4 fois plus d'iode que $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$) ; dans ce cas, le titre en $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ est trop fort, mais il n'influe évidemment pas sur la teneur en SNa^2 , cette erreur se retrouvant dans les deux dosages et s'annulant par soustraction.

Si tout le sulfure détruit donnait du sulfite, on aurait un pourcentage de 400 %.

Il est possible de déterminer la teneur de la solution en hyposulfite et en sulfite lorsque la proportion de sulfure transformé « théoriquement » en hyposulfite dépasse 100. Si, par exemple, cette valeur est égale à 250 %, comme pour 100 % il n'existe que $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ et pour 400 % que SO^3Na^2 , la valeur 250 étant le moyen terme, 50 % de SNa^2 détruit a donné de l'hyposulfite et 50 % du sulfite.

CHAPITRE III

OXYDATION DES SOLUTIONS DE SULFURE DE SODIUM PAR DILUTION AVEC DE L'EAU AÉRÉE

En diluant une quantité bien déterminée de solution de sulfure, de titre connu, avec de l'eau distillée aérée, nous avons constaté que, quelques instants après cette dilution, la quantité de sulfure présent dans la solution avait diminué.

Nous avons attribué cette disparition de sulfure à une oxydation par l'air dissous dans cette solution. En effet, en titrant des solutions de sulfure, diluées avec de l'eau privée d'air, la quantité de sulfure présent dans la solution a été trouvée toujours constante, quelle qu'ait été la quantité d'eau ajoutée.

Voici le mode opératoire suivant lequel nous avons effectué ces essais : pour obtenir une eau distillée aussi exempte d'air que possible, nous en avons pris un volume convenable, nous l'avons amené à ébullition dans un erlenmeyer à parois résistantes (verre Pyrex) et avons bouché celui-ci au moment précis où nous le retirions du feu. Nous avons eu soin d'ailleurs, de rejeter les essais qui ne rebouillaient pas pendant le refroidissement.

Une fois le refroidissement accompli, nous avons ouvert le récipient, ajouté, très rapidement, 10 cc. de SNa^2 de titre connu, rebouché aussitôt et titré le sulfure trois minutes après son addition à l'eau privée d'air.

Voici les résultats de quelques essais effectués avec des dilutions différentes, en appliquant cette méthode.

TABLEAU 1

cc d'eau bouillie ajoutée	0	50	100	500	0
Titre en Na ² S des 10 cc de sulfure	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284

Ces résultats montrent bien que la disparition du sulfure, par dilution avec de l'eau aérée, provient d'une action oxydante de l'air dissous dans la solution. Avec de l'eau aérée, après trois minutes de contact, l'oxydation aurait été voisine de 5 % pour l'essai dilué avec 100 cc. d'eau (voir tableau 3).

ÉTUDE DES FACTEURS DIVERS INFLUENÇANT L'OXYDATION DU SULFURE DE SODIUM PAR L'AIR DISSOUS DANS L'EAU

Influence du degré de dilution

L'oxydation du sulfure de sodium augmente évidemment avec la quantité d'eau de dilution, aérée, mais *sans qu'il y ait proportionnalité constante* :

Nous avons effectué trois séries parallèles d'essais, en prenant trois eaux saturées d'air (par agitation préalable du liquide dans un flacon incomplètement rempli), de compositions différentes : la première était de l'eau du Rhône ; son pH, au moment de l'utilisation, était de 7,3. La seconde était de l'eau distillée dont le pH était de 6,1. La troisième était de l'eau distillée de même provenance, que nous avons ajustée au pH acide 3 par addition d'acide sulfurique.

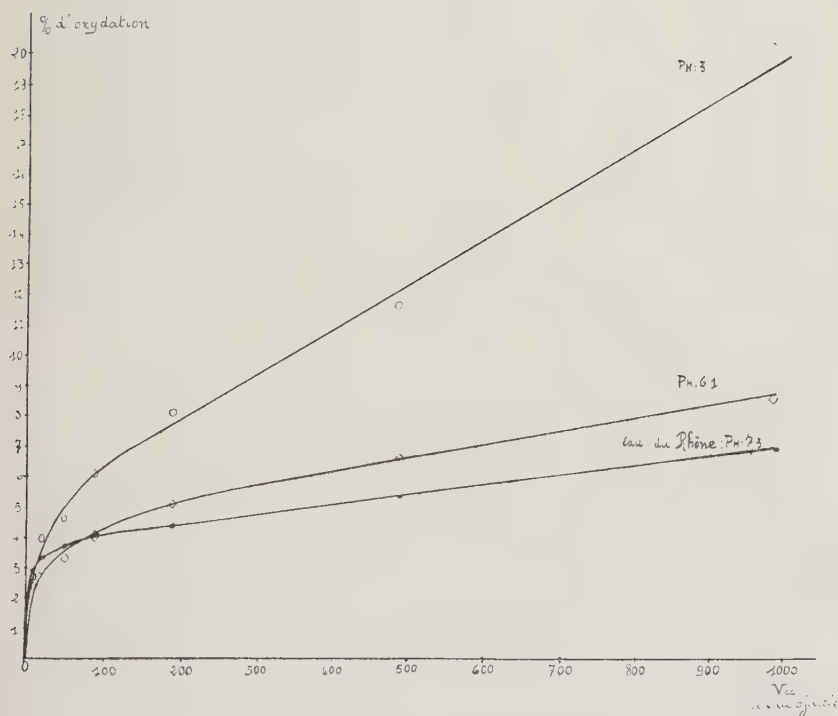


FIG. 1. — Influence de la dilution

Les conditions étaient les suivantes .

Titrage effectué 10 minutes après la dilution.

Température : 18° pour l'eau du Rhône,
 20° pour l'eau distillée de pH : 6,1,
 17° pour l'eau de pH : 3.

A 10 cc. de sulfure de sodium, nous avons ajouté V cc. de ces eaux (courbes fig. 1).

TABLEAU 2

Vcc d'eau de dilution	Titre de la solution primi- tive, en Na_2S par litre	° % d'oxydation	Titre de la solution primi- tive, en Na_2S par litre	° % d'oxydation	Titre de la solution primi- tive, en Na_2S par litre	° % d'oxydation
Eau du Rhône pH : 7,3			Eau distillée pH : 6,1		Eau de pH : 3	
0	4,03	0	4,05	0	4,03	0
10	3,91	2,9	3,95	2,4	3,92	2,7
20	3,89	3,3	3,93	2,9	3,87	4
50	3,88	3,7	3,91	3,3	3,84	4,7
90	3,86	4,1	3,86	4,1	3,78	6,2
190	3,85	4,4	3,84	5,2	3,70	8,2
490	3,81	5,4	3,78	6,7	3,56	11,7
990	3,75	6,9	3,70	8,7	3,21	20,3

De l'examen du tableau et des courbes correspondantes, il résulte :

1° qu'en règle générale et pour un même temps de contact, l'oxydation croît lorsque le pH diminue.

2° Pour un même temps de contact et une même eau de dilution, l'oxydation est *relativement* beaucoup plus accusée au début de la dilution qu'à la fin.

3° Pour les grandes dilutions, les courbes d'oxydations deviennent rectilignes ; l'oxydation croît proportionnellement à la dilution, lentement pour les pH : 7,3 et 6,2, beaucoup plus vite pour le pH : 3. On n'atteint que 20 % d'oxydation dans l'essai dilué avec 990 cc. d'eau, bien que, comme nous l'avons calculé, ce volume contienne à 18°, une quantité d'oxygène dissous suffisante pour oxyder tout le sulfure présent dans cette solution.

Influence du temps

Pour une même solution de sulfure de sodium fraîchement diluée et abandonnée à elle-même en vase clos, l'oxydation augmente avec le temps et atteint une limite.

Les expériences suivantes le prouvent. Nous avons préparé une solution par dilution de 1 partie de sulfure à 4,07 gr. par litre dans 9 parties d'eau distillée de $pH : 6,1$ saturée d'air. Nous l'avons fractionnée en 10 parties égales, qui ont été enfermés dans des flacons remplis *complètement* ; ils ont été conservés à 18° et n'ont été ouverts qu'au moment du titrage. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 et la fig. 2.

TABLEAU 3

Numéros d'essais	Temps en heures et minutes	0/0 d'oxydation	Prop. 0/0 de SNa^2 détruit transf.en $S^2O_3Na^2$
172	0	0	$\frac{0}{0}$
173	0,05	5,4	13
174	0,10	6,4	42
175	0,20	8,1	54
176	0,30	8,6	51
177	0,45	9,1	72
178	1,30	9,6	66
179	5	10,1	62
180	30	10,1	62
181	50	10,6	60
182	360	11,3	80

Ces essais montrent qu'en flacon fermé, à 18° , l'oxydation est en grande partie réalisée dans la première heure

de contact, cela pour la dilution expérimentée. D'après la teneur en oxygène dissous de la solution, considérée comme

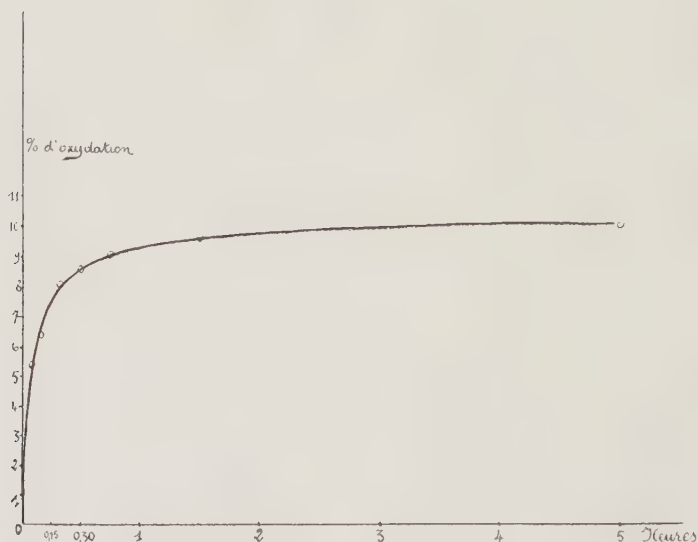


FIG. 2. — Influence du temps

égale à celle de l'eau pure (qui est de 6,61 cc. par litre à 18° c. (1)), la destruction de Na_2S ne devait pas dépasser la valeur 11,3 %, ce qui correspond exactement à nos essais.

Influence du pH de l'eau de dilution

Nous avons étudié l'influence de la variation du pH de l'eau de dilution, de la zone alcaline 11 environ à la région acide 2,5 ; nous n'avons pu descendre en-dessous de cette valeur par suite de la mise en liberté de SH^2 , faussant les résultats.

Les eaux de dilution aux différents pH ont été préparées à partir d'une eau distillée aérée, de pH : 5,9, additionnée convenablement d'acide sulfurique, pour obtenir les pH

(1) PASCAL. — *Traité de chimie minérale*, t. I, p. 89.

acides, de soude caustique pour les pH plus alcalins que 5,9. Les pH ont été déterminés avec l'appareil d'Hellige.

Nous avons étudié l'action du pH de ces eaux en diluant 1 partie de SNa^2 à 4,11 gr. par litre dans 9 parties d'eau. Nous avons dosé les essais *après dix minutes de repos* : la température des solutions était de 21°C.

TABEAU 4

pH de l'eau de dilution	départ	11,5	7,9	5,9	4	3	2,5
Sulfure oxydé 0,0	0	5,35	6,3	7,2	7,2	9	10,5

L'influence du pH de l'eau de dilution est donc très grande.

Cette action s'explique par l'hydrolyse du sulfure, favorisée par l'acide contenu dans l'eau de dilution. L'oxydation porte alors sur SH^2 .

Influence du gaz carbonique

Nous avons constaté un effet particulier de CO^2 contenu dans l'air ayant été utilisé pour la saturation de l'eau de dilution. Cette influence a été déterminée de la façon suivante :

Nous avons effectué 3 essais :

1° dilution de 10 cc. de SNa^2 à 3,87 gr. par litre dans 90 cc. d'eau distillée aérée dont le pH était de 5,5.

2° dilution de la même quantité de sulfure dans 90 cc. d'eau, composée de 85 cc. d'eau distillée aérée de pH : 5,5 et de 5 cc. de cette même eau, mais saturée de CO^2 (son pH était égal à 4,6).

3° dilution de 10 cc. de SNa^2 dans 90 cc. d'eau, composée de 80 cc. d'eau distillée aérée (pH : 5,5) et 10 cc. de celle-ci, saturée de CO^2 ; cet essai contenait donc exactement la quantité double de CO^2 , comparativement à l'essai précédent.

Après 10 minutes de contact, la température étant de 21°, nous avons obtenu les résultats consignés ci-dessous.

TABEAU 5

pH du mélange	cc d'eau distillée de pH : 5,5	cc d'eau saturée de CO ² pH : 4,6	Titre en SNa ² 0,00	0,0 d'Oxydation
Essai de départ			0,387	0
5,5	90	0	0,359	7,25
5,3	85	5	0,357	7,75
5,1	80	10	0,355	8,3

Nous n'avons pu continuer la série, en augmentant le volume d'eau saturée de CO² : la quantité de SH² dégagée empêche toute mesure.

Ces trois essais suffisent à établir qu'une eau de dilution, acidifiée par l'acide carbonique, possède un pouvoir oxydant plus accusé qu'une eau acidifiée par l'acide sulfurique, à égalité de pH.

En effet, dans les essais relatifs à l'action du pH de l'eau de dilution, l'acidité était obtenue par addition de SO⁴H². Par interpolation entre les points connus, nous voyons que l'oxydation avait une valeur de :

7,15 % pour l'eau de pH.....	5,5
7,20 —	5,3
7,30 —	5,1

L'accroissement de l'oxydation est donc lente tandis qu'avec le gaz carbonique elle est relativement plus accusée.

Nous attribuons cette action à ce que, pour obtenir un pH déterminé, il faudra évidemment davantage de molécules de CO² que de molécules de SO⁴H². Ces molécules réagiront alors sur le sulfure, proportionnellement à leur nombre, et c'est pourquoi l'oxydation avec CO² est supérieure.

En règle générale, nous pouvons donc conclure qu'à pH égal, une eau aérée additionnée d'un acide sera d'autant plus oxydante que l'acide sera plus faible, toutes précautions étant prises pour éviter le dégagement de SH^2 .

Action des rayons ultra-violets

Les rayons ultra-violets catalysant les phénomènes d'oxydation, on pouvait penser que leur action sur une solution aérée de sulfure, augmenterait le pourcentage d'oxydation.

Nous avons déterminé, en premier lieu, après quel temps d'exposition, l'oxydation par l'air dissous était à peu près terminée ; nous avons trouvé qu'après une heure, cette condition était réalisée.

Nous avons donc effectué nos essais en titrant les solutions une heure après la dilution.

Nous avons effectué quatre essais en diluant 10 cc. de SNa^2 à 3,81 par litre dans 90 cc. d'eau distillée de pH : 6,1. Nous avons placé le premier à l'obscurité, le second dans un tube de verre épais (1 mm. 5), le troisième dans un tube de verre mince, le quatrième dans un tube de quartz ; ces trois derniers tubes étaient exposés à l'action des rayons émis par une lampe à vapeur de mercure. La distance entre les tubes et la lampe était de 25 cm. La température de tous les essais était de 28-29°. Les tubes étaient soigneusement bouchés pour éviter toute rentrée d'air ; chaque tube était rempli aussi complètement que possible.

TABLEAU 6

Conditions	0/0 d'oxydation
essai de départ	0
essai à l'obscurité.....	6
essai aux U.-V. (verre épais).....	7,35
essai aux U.-V. (verre mince).....	8,3
essai aux U.-V. (tube quartz)	9,7

Deux essais effectués avec une eau de dilution de $pH : 3$ ont donné, dans les mêmes conditions, les résultats :

Eau $pH : 3$. essai à l'obscurité 10,8

Eau $pH : 3$. essai aux U-V. tube quartz ... 11,8

Les rayons ultra-violetes favorisent donc l'oxydation. Il est à remarquer que, dans tous ces essais, la même quantité d'air dissous donne des résultats différents : l'oxygène de l'air est donc d'autant mieux utilisé que les rayons pénètrent plus facilement dans la solution.

Influence de la température

Dans les mêmes conditions de dilution, de pH , de temps, nous avons constaté des différences d'oxydation qui provenaient de la température.

En diluant une solution de sulfure de sodium de titre initial de 3 gr. 83 au litre, au $1/10$, dans une eau de $pH = 3$, acidifiée par SO^+H^2 , titrant après 10 minutes de contact à différentes températures, nous obtenons les résultats donnés par le tableau ci-dessous :

TABEAU 7

Température	Sulfure oxydée 0/0	$S^2O_3Na^2$ formé en mgr 0/0
	0	0
15° 5	8,2	490
25° 5	10,4	720
36° 5	11,5	790
50°	11,9	790
68°	11,7	790

Ces chiffres sont la résultante de deux actions antagonistes : d'une part, la température, qui favorise manifestement

tement la réaction ; d'autre part, la teneur de la solution en air dissous, qui diminue avec une augmentation de la température. Aussi, nous obtenons un maximum d'action vers 50°.

Remarque importante. — Si l'on rapproche certains résultats effectués dans les mêmes conditions, au cours de ce chapitre, on constatera qu'ils ne correspondent pas toujours. Cette différence provient de ce que les solutions initiales de sulfure n'étaient pas identiques au moment de l'utilisation : une solution de sulfure ne présente pas une sensibilité égale à l'oxydation, suivant qu'elle a été récemment ou anciennement préparée : c'est la plus vieille qui est la plus oxydable. Comme une telle solution contient des polysulfures (bien que souvent elle soit incolore), de l'hypo-sulfite (80 % du sulfure détruit donne $S^2O^3Na^2$ en oxydation lente) et comme ce dernier ne peut avoir une action sur la sensibilité du SNa^2 à l'action de l'air, nous poserons en principe que :

« *plus une solution est polysulfurée, plus elle est oxydable* », règle qui a été confirmée par tous nos essais.

En général, on appréciera grossièrement l'état d'oxydation d'une solution par sa teneur en hyposulfite ; une solution non oxydée n'en contient pas trace.

Cette étude de l'oxydation d'une solution de sulfure par dilution avec une eau aérée permet de conclure qu'en général, l'oxydation est très incomplète.

DEUXIÈME PARTIE

Oxydation des solutions de sulfure de sodium par insufflation d'air

Introduction

Nous venons d'étudier l'action de l'air dissous sur l'oxydation du sulfure de sodium en solution. Nous avons constaté qu'elle était relativement faible et limitée par la disparition de l'oxygène dissous à mesure que s'accomplissait la réaction d'oxydation. Il convenait de voir quelle serait la marche du phénomène si nous renouvelions l'air dans la solution par une insufflation en bulles très fines.

En premier lieu, nous avons fait passer une certaine quantité d'air dans la solution et après cessation du courant gazeux, nous l'avons laissé au repos pendant 10 minutes (l'influence du temps nous avait montré que, pendant les dix premières minutes qui suivent la dilution, l'action oxydante de l'air était particulièrement accusée). Après ce temps de repos, nous avons fait passer un nouveau courant d'air pour l'arrêter ensuite, laisser dix minutes de repos, et ainsi de suite.

Par des titrages effectués après chaque temps de repos, nous avons obtenu les points A, B, C, D... (figure 3). Il est évident que la courbe OX que nous traçons, en joignant ces points, n'était pas la courbe *réelle* de l'oxydation qui, elle, suit la courbe en escalier dessinée sur la figure.

Si, au lieu de laisser reposer la solution 10 minutes, nous n'arrêtons l'air que 5 minutes, la courbe résultante OX' sera située au-dessus de la courbe OX.

A la limite, c'est-à-dire, si le renouvellement d'air se fait

d'une façon continue, la courbe résultante OY deviendra donc tangente à la courbe de départ O A P.

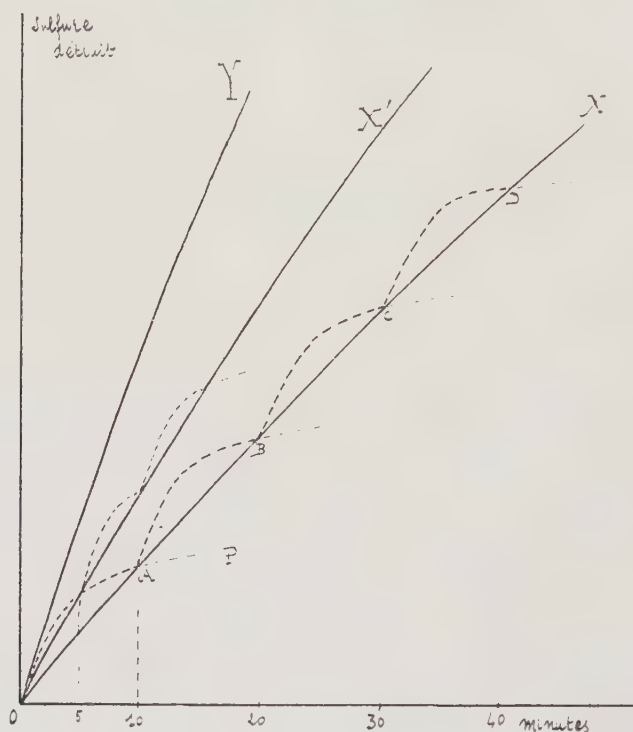


FIGURE 3

Cette conception théorique s'étant trouvée confirmée par des preuves expérimentales, nous avons opéré dans toute notre étude, *en renouvelant l'air constamment*, dans la solution étudiée.

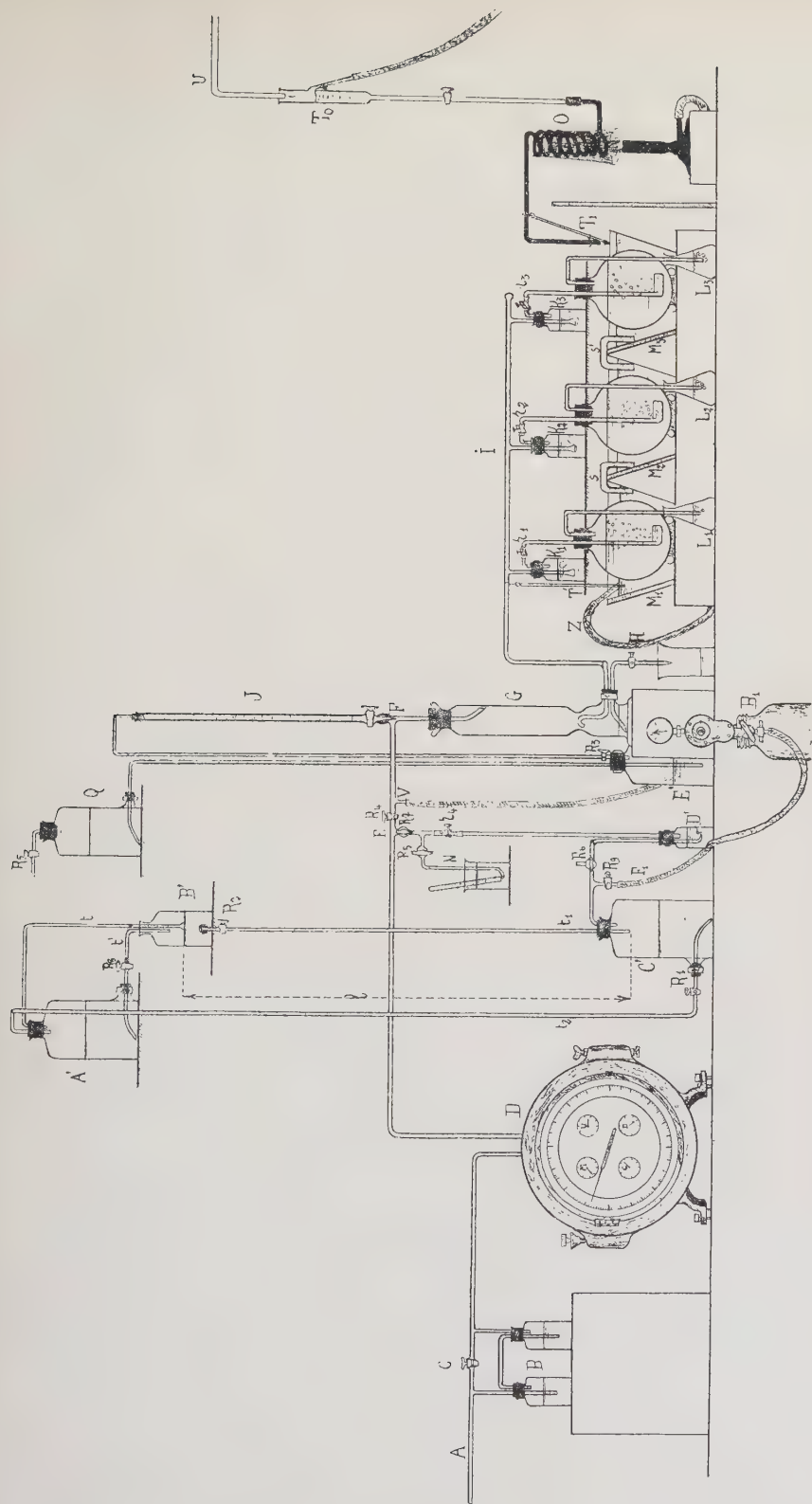


FIG. 4. — Appareil pour l'étude de l'oxydation d'une solution de sulfure de sodium, par insufflation d'air

CHAPITRE PREMIER

APPAREIL POUR L'ÉTUDE DE L'OXYDATION EN FONCTION DE DIFFÉRENTS FACTEURS

Nous avons monté un appareil dans lequel la solution à étudier est traversée par de l'air divisé en fines bulles, et nous permettant en outre, d'étudier des influences diverses telles que : influence de la température, influence du gaz carbonique ajouté en quantités variables, influence du chlore. De plus, il nous a permis de mener trois essais de front, plus spécialement deux, le troisième appareil servant pour les essais préliminaires ou les contrôles.

Principe de l'appareil (fig. 4). — Les essais sont placés dans des ballons sphériques pour que l'agitation produite par l'air, soit régulière. Ces ballons sont installés dans 3 bains-marie : M_1 , M_2 , M_3 .

Pour traverser ces solutions, l'air arrivant d'un gazomètre à la pression de 50 cm. d'eau environ, parcourt le tube A, rencontre en C un robinet qui l'oblige, si on le ferme, à traverser deux laveurs à potasse caustique B, où il est débarrassé de son gaz carbonique. Il passe ensuite dans le compteur D, qui totalise le nombre de litres l'ayant traversé, et indique, par observation d'une minute, le débit en une heure, du courant gazeux.

L'air arrive en E, R_1 , F, G ; la colonne G sert de mélangeur dans le cas des essais avec CO_2 , Cl_2 et de réservoir pour l'eau de chlore tombant de la burette J. Le courant gazeux arrive en I, rampe qui le distribue à 3 compte-bulles K_1 , K_2 , K_3 . Ces trois flacons sont nécessaires pour mesurer le volume d'air passant dans chaque ballon en particulier, car le compteur D n'indique que la somme des trois déri-

ventions ; aussi, nous avons étalonné chaque compte-bulles (l'appareil étant en ordre de marche, c'est-à-dire les ballons étant pleins) en construisant une courbe par rapport à deux axes de coordonnées : en abscisse, nous inscrivions le nombre de bulles à la minute, et en ordonnée le volume d'air passant en une heure. Comme exemple de point de cette courbe, nous avons compté 154 bulles en une minute et nous avons recueilli à la sortie du ballon 200 cc. d'air, ce qui fait en une heure : 12 litres. Le point était donc situé sur la courbe avec comme coordonnées : 154 pour les abscisses et 12 pour les ordonnées.

Le réglage des compte-bulles se fait au moyen des pinces à vis r_1 , r_2 , r_3 . On ne peut employer ici des robinets à boisseau, car la pression est suffisante pour faire tourner la partie mobile et dérégler l'appareil.

L'air arrive enfin dans les ballons contenant la solution à étudier. Il est alors très finement divisé en petites bulles par un petit appareil de dispersion. Celui-ci est composé d'une petite cuvette fermée à sa partie supérieure par une cloison constituée par des grains de verre agglomérés (pâte de Schott). L'air devant traverser cette paroi poreuse, se divise en un faisceau de bulles de diamètre de l'ordre de 1 millimètre. C'est la présence de cet appareil dans le circuit de l'air, qui nécessite une pression assez grande.

L'air ayant traversé les solutions, est conduit alors dans les laveurs L_1 , L_2 , L_3 , contenant une solution de nitrate d'argent ; il est purgé de l'acide sulfhydrique qu'il pourrait contenir et s'échappe dans l'atmosphère.

Au point de vue général, on voit que l'air est très mal utilisé, car la solution n'est pas criblée toute entière de bulles gazeuses et le parcours des bulles dans le liquide est court : 12-15 cm. Nous ne pouvions pas augmenter ce parcours (en plaçant par exemple l'appareil de dispersion au fond d'une éprouvette longue et étroite), car il aurait fallu augmenter la pression gazeuse, ce qui aurait nécessité un gazomètre capable de supporter une très forte charge. Etant donnée la grande surface du gazomètre (50 cm. de diamètre), il fallait déjà près de 100 Kgs. pour obtenir la pression de 50 centimètres d'eau et une augmentation de charge était impossible dans les conditions où nous étions placés.

Réglage de la température. — Les trois bains-marie M_1 , M_2 , M_3 , maintiennent les essais à une température fixe. Ils communiquent entre eux par de gros siphons S et S' et sont traversés par un courant d'eau arrivant, froide en U , se réchauffant à la température désirée dans le serpentin en cuivre O ; (pour un débit d'eau constant et un chauffage par le bec Bunsen constant, la température, indiquée par le thermomètre T_1 , est très constante ; le débit constant est obtenu par le tube à trop-plein T_0). Un tube Z , branché sur une trompe à eau, aspire continuellement l'eau d'écoulement. Le niveau reste constant si le débit de l'eau, arrivant en T_1 , est inférieur à l'aspiration de la trompe.

Avec un courant d'eau suffisamment rapide, les trois $B. M.$ sont à une température identique : un thermomètre T' vérifie celle-ci à la sortie du dernier bain.

Gaz carbonique. — Il fallait établir un dispositif de précision, capable de débiter et de mesurer un courant de CO_2 très régulier et très faible. En effet, nous n'avons jamais dépassé la proportion de 5 parties de CO_2 pour 1000 d'air (pour une quantité de gaz carbonique supérieure, il se produit un dégagement de SH_2 trop abondant). Le débit d'air étant, pour deux appareils, de 20 litres-heure, il ne fallait que 100 cc. de CO_2 par heure.

Le gaz carbonique provenant d'une bombe B_1 est emmagasiné dans le flacon C' . Pour le chasser de ce réservoir dans la canalisation d'air, il est impossible d'employer un dispositif dans le genre des flacons de Gay-Lussac car, dans cet appareil, le niveau d'eau montant dans le flacon inférieur en même temps qu'il baisse dans le flacon supérieur, la pression résultante diminue et nous n'aurions pas un débit de gaz régulier.

Ici, la pression du gaz est *toujours constante*. Elle est indiquée sur la figure par la colonne liquide l (voisine de 70 cm., donc supérieure à la pression de l'air, afin que CO_2 puisse pénétrer dans le circuit de celui-ci). Cette colonne d'eau est de longueur constante car, en bas, l'extrémité du tube t_1 débouchant *dans l'atmosphère du flacon*, le bas de la colonne d'eau reste toujours à même distance de l'extrémité supérieure B' , quel que soit le niveau de l'eau dans le flacon C' , et tant qu'il n'atteint pas ce tube.

Le niveau dans le flacon B' est maintenu automatiquement constant, grâce au dispositif du flacon A' et des tubes t et t' . En effet, lorsque, par suite de l'écoulement, ce niveau vient à baisser quelque peu, l'extrémité du tube t qui plongeait dans l'eau communique alors avec l'atmosphère : l'air peut rentrer dans le flacon A' et l'eau coule par le tube t' ; le niveau remonte, bouche à nouveau le tube t et l'écoulement par le tube t' s'arrête, l'air ne pouvant pénétrer dans le flacon.

Pour que l'appareil fonctionne bien, il est nécessaire que le tube t soit légèrement évasé à son extrémité, afin que la capillarité ne joue aucun rôle, et que l'extrémité du tube t_1 soit une section droite et ne soit ni rétrécie, ni évasée : la colonne d'eau, ou ne coulerait pas régulièrement, ou se romprait. Le diamètre du tube ne doit être ni trop petit, ni trop grand ; dans notre appareil, il avait un diamètre intérieur de 6 mm.

Le gaz carbonique, chassé régulièrement de C', traverse le robinet à 3 voies R₆ (dont une voie communique avec l'atmosphère), passe dans un compte-bulles D' et arrive en E sur le parcours de l'air.

Étalonnage. — Le compte-bulles D' est réglé par la pince à vis r_4 ; pour la même raison qui nous fait employer les pinces à vis r_1 , r_2 , r_3 , le réglage du débit par un robinet à boisseau est impossible.

L'extrémité du tube produisant les bulles de CO² est très fine, sans l'être trop, car elles se dégageraient par à-coups et en chapelet. L'ouverture est de l'ordre du 1/4 de millimètre et fournit des bulles de 0 cc. 05 environ.

Pour étalonner cet appareil, on ferme le robinet R₇, ouvre R₅ et reçoit le gaz, passant par N sous une petite éprouvette graduée, pendant un temps déterminé, en comptant le nombre de bulles pendant ce temps. Naturellement, toutes les solutions en contact avec CO² sont des solutions saturées de chlorure de sodium, préalablement agitées avec du gaz carbonique, afin de ne pas avoir d'erreurs par défaut.

Voici les constantes de notre appareil :

TABLEAU 8

Temps d'observa- tion en minutes	Nombre de bulles dégagées	Volume de CO ² correspondant en cc	Nombre de bulles par minute	Volume dégagé en 1 heure en cc
6	66	3,5	11	35
3	60	3,35	20	67
2	53	3,05	26,5	91,5
2	62	3,6	31	108
1	48	3,05	48	183
1	59	3,9	59	234

A l'aide de la courbe correspondante, il est facile de savoir combien il faudra laisser passer de bulles de CO² par minute pour obtenir de l'air à 1, 2, 3, 4, 5..., ‰. Par exemple, avec deux essais, pour un débit d'air de 10 litres-heure par appareil, il faudra 29 bulles à la minute pour avoir de l'air à 5 ‰, ou 31 bulles en deux minutes, avec un seul essai et la même quantité. Le réglage du compte-bulles par r_4 est très précis, et une fois l'ensemble en ordre de marche, tout l'appareil fonctionne pendant des heures sans avoir à y toucher.

Lorsque le flacon C' est rempli d'eau, il suffit de fermer les robinets R₂, R₆, R₈, d'ouvrir R₉ et R₁, et d'envoyer le gaz carbonique dans C' ; l'eau remonte alors dans A' par le tube t_2 .

Eau de chlore. — Celle-ci est placée dans la burette J. Pour lui permettre de rentrer dans le circuit d'air, les deux flacons Q et E' (dont l'atmosphère du dernier est en communication avec l'atmosphère de la burette) lui communiquent la pression d'eau donnée par leur différence de niveau. L'eau de chlore coule alors goutte à goutte en F dans l'axe du tube, et la majeure partie du chlore passe dans le courant

d'air ; le liquide tombe au fond de la colonne G. Lorsque l'expérience est terminée, on ferme le robinet de la burette, on ouvre le robinet H, vide la colonne, ferme le robinet R₄, on lave par un courant d'eau arrivant par le tube V et tire le chlore restant ; connaissant le volume d'eau de chlore ayant coulé et le titre initial de cette solution, par différence avec le chlore restant, on déduit le chlore ayant été utilisé ; un essai préliminaire a été effectué pour déterminer la vitesse d'écoulement nécessaire pour obtenir une proportion déterminée de chlore dans l'air.

Lorsque le flacon Q est vide, grâce au robinet à 3 voies R₃, on met l'atmosphère du flacon E' en communication avec l'air extérieur et, à l'aide d'une trompe à eau, on aspire l'air en R₅.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES INFLUENCES DIVERSES AGISSANT SUR L'OXYDATION DU SULFURE EN SOLUTION PAR UN COURANT D'AIR

L'étude présentée dans ce chapitre a été faite en partant de 100 cc. de sulfure à une concentration aussi constante que possible et voisine de N/10, soit 3 gr. 9 0/00. Ces 100 cc. ont été dilués avec 900 cc. d'eau distillée ajustée à un pH déterminé, suivant les essais. Nous avons adopté cette dilution de 1/10 pour rester dans une juste moyenne.

Pour tous les essais, le débit d'air a été le même, soit 10 litres d'air par heure de traitement et par litre de solution. Une oxydation appréciable exigeant plusieurs heures, l'air est donc ajouté en grand excès, puisque, comme nous l'avons calculé, il ne faut théoriquement que 280 cc. d'air environ pour oxyder totalement le sulfure. Cependant, ce grand excès est nécessaire pour obtenir l'agitation de la solution de sulfure.

Nous avons étudié successivement :

- 1) L'action du pH de l'eau de dilution ;
- 2) L'action de la nature de l'acide ajouté pour ajuster cette eau au pH désiré ;
- 3) L'action de la finesse des bulles pour un même débit d'air ;
- 4) L'action de la température de la solution en cours de traitement ;
- 5) L'action du gaz carbonique a été déterminée en faisant varier le pH de l'eau de dilution et la température.

Solution de sulfure de sodium de réserve

Nous avons fait remarquer qu'une solution de sulfure était plus ou moins sensible à l'oxydation suivant le temps qui s'était écoulé entre la dissolution des cristaux de ce sel et l'emploi d'une telle solution.

Aussi, pour obtenir des résultats comparables, il nous était nécessaire d'employer une solution-mère possédant, autant que possible, le même degré d'oxydation.

Nous avons donc opéré de la façon suivante : nous avons préparé une solution concentrée de sulfure (environ 40 grammes au litre), qui constituait la réserve. En flacon bouché et avec le moins possible d'espace vide au-dessus du liquide, l'oxydation n'est pas trop forte pendant les trois semaines qui ont suivi sa préparation.

Environ 15 heures avant l'utilisation, nous prenions un volume déterminé de cette liqueur, qui était alors dilué avec de l'eau distillée ordinaire (pH moyen : 6) et en quantité suffisante pour obtenir une solution normale. Pendant ce temps de repos de 15 heures, l'oxydation, provenant de l'air dissous dans l'eau de dilution, s'accomplissait et l'équilibre était sensiblement établi. Elle était donc prête pour l'emploi.

Il résulte donc de ce qui précède, que toutes les trois semaines nous devions préparer une nouvelle solution. Ces différentes liqueurs de réserve n'avaient pas forcément la même sensibilité à l'action de l'air, les cristaux de sulfure de sodium, plus ou moins gros, n'étant pas eux-mêmes à un degré d'oxydation identique.

C'est pourquoi des essais effectués dans les mêmes conditions connues, mais à des moments différents, donc à partir de liqueurs-mères différentes, ne donnent pas toujours des résultats identiques. Chaque série d'essais se rapportant à l'étude d'un facteur déterminé a toujours été faite le plus rapidement possible.

Action du pH de l'eau de dilution

Nous avons effectué trois essais en diluant 100 cc. de sulfure à 3,97 0/00 avec 900 cc. d'eau, dont le pH était respectivement à 7, 5 et 3. L'acide sulfurique a seul été employé

pour l'établissement des pH 5 et 3. Pour le pH 7, comme l'eau de départ était à 5,8, il nous a été nécessaire d'ajouter une petite quantité de soude caustique.

Chaque essai a été effectué dans les conditions suivantes : température 15° , débit d'air 10 litres-heure, air privé de gaz carbonique et étude faite avec le même petit appareil de dispersion d'air décrit plus haut (tableau 9 et fig. 5).

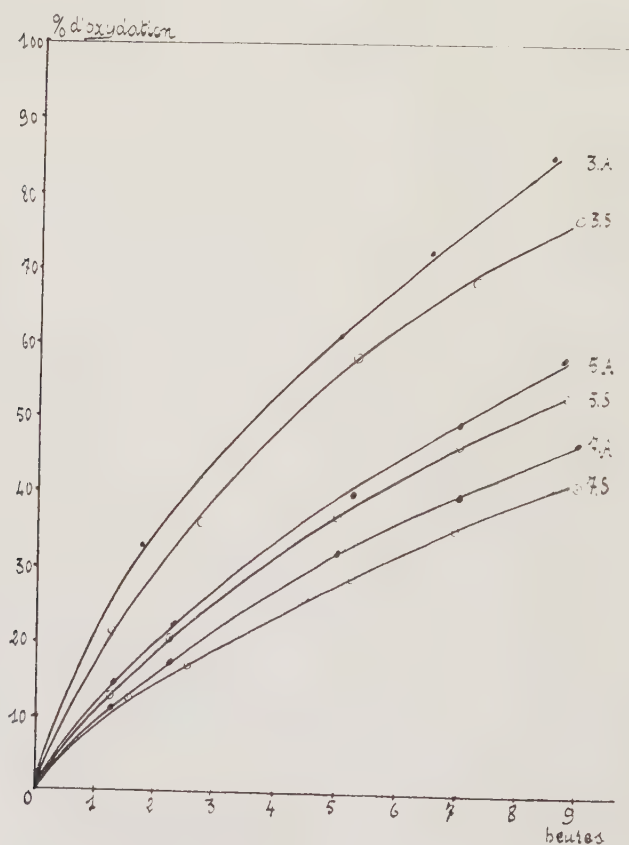


FIG. 5. — Influence du pH de l'eau de dilution

TABLEAU 9

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé O/O	Prop. 0/0 de SNa_2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2$	pH de la solution
Eau de dilution : pH : 7 (courbe 7 S.)				
1107	0	0	$\frac{0}{0}$	11,5
1109	1,35	12,4	37	11,5
1111	2,35	17,2	49	11,5
1113	5,15	29	56	11,5
1115	6,55	35,7	56	11,5
1117	9	41,5	69	11,5
Eau de dilution pH : 5 (courbe 5. S.)				
1205	0	0	$\frac{0}{0}$	11,5
1207	1,15	12,8	55	11,5
1209	2,15	20,6	52	11,5
1211	5	37,2	61	11,5
1213	7	46,9	67	11,5
1215	8,50	53,7	71	11,5
Eau de dilution pH : 3 (courbe 3 S.)				
1250	0	0	$\frac{0}{0}$	11,7
1252	1,15	21,8	68	11,5
1254	2,45	36	57	11,5
1256	5,20	58,4	73	11,4
1258	7,15	69	78	11,3
1260	9	77,5	86	11,1

Ces trois tableaux nous montrent que, plus l'eau de dilution est à un pH acide, plus l'oxydation est forte. L'examen de la position respective des 3 courbes (figure 5) nous démontre aussi que l'oxydation est fonction de la quantité d'acide ajoutée.

Mais l'expérience ne nous permet pas d'employer une eau de dilution très acide. *En effet, le $pH : 3$ est le pH limite que nous puissions utiliser* avec une dilution de 1/10 et une solution de SNa^2 , de titre initial 4 %, car, en dessous de cette valeur, SH^2 libéré est en trop grande quantité pour être détruit totalement : il est alors entraîné dans l'air ayant traversé la solution. Au contraire, pour le $pH : 3$ et les pH moins acides, SH^2 dégagé est rigoureusement nul *en employant de l'air privé de gaz carbonique*. C'est un fait d'ailleurs tout à fait général : *les solutions ordinaires de sulfure de sodium* (et les cristaux de ce sel) *n'ont une odeur d'acide sulfhydrique que parce que l'air dissous dans ces solutions et l'air ambiant contiennent du gaz carbonique* ; celui-ci agit sur le sulfure par déplacement équilibré de l'acide sulfhydrique. C'est ainsi qu'en faisant traverser une solution concentrée de sulfure par un courant d'air très violent, celui-ci étant purgé de son gaz carbonique par barbotage préalable dans une lessive de potasse caustique, l'air dégagé n'avait aucune odeur désagréable et ne troublait pas une solution de nitrate d'argent ; avec une solution diluée le résultat est le même.

Comme nous le prouve l'examen des tableaux, le pourcentage de transformation en hyposulfite du sulfure détruit, est favorisé par l'acidité de l'eau de dilution ; nous voyons qu'avec l'eau de dilution de $pH : 3$, il est de 86,5 après 9 heures, alors qu'il n'est que de 71 % avec l'eau de $pH : 5$, et de 62,5 % avec l'eau de $pH : 7$. La variation de ce pourcentage indique un minimum, après 2 à 3 heures, général aux trois essais ; avant ce temps, il se forme davantage de polysulfures qu'il ne s'en détruit, tandis qu'après, le phénomène est inverse.

Il est à noter que, dans le cas où les eaux de dilution étaient aux pH 7 et 5, le pH des solutions en traitement reste constant au cours de l'oxydation, et il est à peu près le même au départ.

L'essai effectué avec l'eau de $pH : 3$ donne un pH initial légèrement supérieur, parce que SNa^2 se trouve en plus grande quantité (0,403 0/00, au lieu de 0,396 pour les deux autres essais) ; le pH de cette solution diminue un peu au cours de l'oxydation.

Essais avec de l'air non privé de gaz carbonique

Nous avons recommencé ces trois essais en employant de l'air pris à l'extérieur du laboratoire.

Dans les mêmes conditions, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 10

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0'0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$	pH de la solution
Eau de dilution pH : 7 (courbe 7 A)				
1129	0	0	0	11,7
1131	1,15	11,3	44	11,5
1133	2,15	17,5	39,5	11,4
1135	5	32,5	68,5	11,3
1137	7	40	65	11
1139	8,50	47,2	71	10,7
Eau de dilution pH : 5 (courbe 5 A)				
1228	0	0	0	11,6
1230	1,20	14,5	42,5	—
1232	2,20	22,5	53,5	11,5
1234	5,15	40	68,5	11,3
1236	7	49,7	94	—
1238	9	58,4	93,5	10,9
Eau de dilution pH : 3 (courbe 3 A)				
1283	0	0	0	11,5
1285	1,45	33,2	58	11,1
1287	5	61,3	80	10,9
1289	6,30	72,8	116	10,1
1291	8,30	85,5	116	9,7

Par l'examen des courbes d'oxydation A (fig. 5), on voit que celle-ci est nettement favorisée par la présence du gaz carbonique de l'air. L'air employé dans nos essais ne contenait que 0,4 % de CO_2 . Cette faible quantité augmente cependant considérablement l'oxydation. Par exemple, dans l'essai effectué avec de l'eau de $\text{pH} : 3$, après 9 heures de traitement avec de l'air privé de gaz carbonique, l'oxydation n'était que de 78 % environ, alors qu'elle avait atteint la valeur de 88 % avec l'air ordinaire.

Le pourcentage de transformation est d'autant plus élevé que l'eau de dilution est plus acide. Le pH , qui, en général, était constant dans les essais avec l'air privé de gaz carbonique, baisse très sensiblement dans ces conditions, par suite de la neutralisation de la soude formée par CO_2 de l'air employé.

Par contre, la quantité de SH^2 entraînée dans l'air ayant traversé la solution, qui était rigoureusement nulle auparavant, devient appréciable dans ce cas :

avec l'eau de $\text{pH} : 7$, le précipité de SAg^2 pesait 3 mlgr.

—	—	5	—	—	—	2 mlgr.
—	—	3	—	—	—	3 mlgr.

Cette quantité paraît donc à peu près constante, quel que soit le pH de l'eau de dilution. *Elle dépend donc plutôt de la quantité d'air (donc de CO_2) qui a traversé la solution*, que du pourcentage d'oxydation, ou du pH de la solution, lorsque celui-ci est moins acide que le $\text{pH} = 3$.

3 mmgr. de SAg^2 représentent 0,25 % du sulfure traité, entraîné à l'état de SH^2 .

Il était intéressant de suivre la destruction du sulfure de sodium *immédiatement après la dilution* ; aussi, nous avons dosé le sulfure au début de l'oxydation et nous avons obtenu les résultats qui suivent :

Conditions : dilution 1/10, eau de dilution $\text{pH} = 3$ (avec SO^4H^2), air à 0,4 % de CO_2 , température 15°C (tableau 11 et fig. 6).

TABLEAU 11

Numéros d'essais	Temps en heures et minutes	Titre de la solution oxydée en Na ₂ S	Sulfure oxydée O O	Prop. 0.0 de SNa ₂ détruit transf. en S ₂ O ₃ Na ₂
1173	0	0,389	0	0
1174	0,05	0,363	6,85	69
1175	0,10	0,361	7,35	64,5
1176	0,20	0,359	7,85	86
1177	0,30	0,353	9,35	72
1178	0,40	0,347	10,8	80,5
1179	0,50	0,340	12,8	83,5
1180	1 h.	0,332	14,8	85,5
1181	1,15	0,320	17,8	82
1182	1,30	0,311	20,2	82

On voit que l'oxydation croît très rapidement immédiatement après la dilution, ce qui semble indiquer que SH², libéré de suite par l'acide sulfurique de l'eau de dilution, est rapidement détruit.

Si nous prolongeons la partie BC de la courbe, nous voyons qu'elle passe à peu près par l'origine des axes de coordonnées. Si, alors, nous faisons la différence pour les points de même abscisse, des courbes OAB et ODB, nous obtenons la courbe OEFG. D'après ce que nous venons de dire, cette courbe peut être considérée comme représentant la destruction de SH² libéré par l'acidité de l'eau de dilution. En 50 minutes, la destruction de SH² libéré par SO⁴H² serait donc terminée.

On pourrait croire que l'action du pH de l'eau de dilu-

tion ne se manifeste qu'au début de l'oxydation. Or, il n'en est rien puisque, dans notre étude sur l'action du pH de l'eau de dilution, nous avons trouvé des courbes disposées

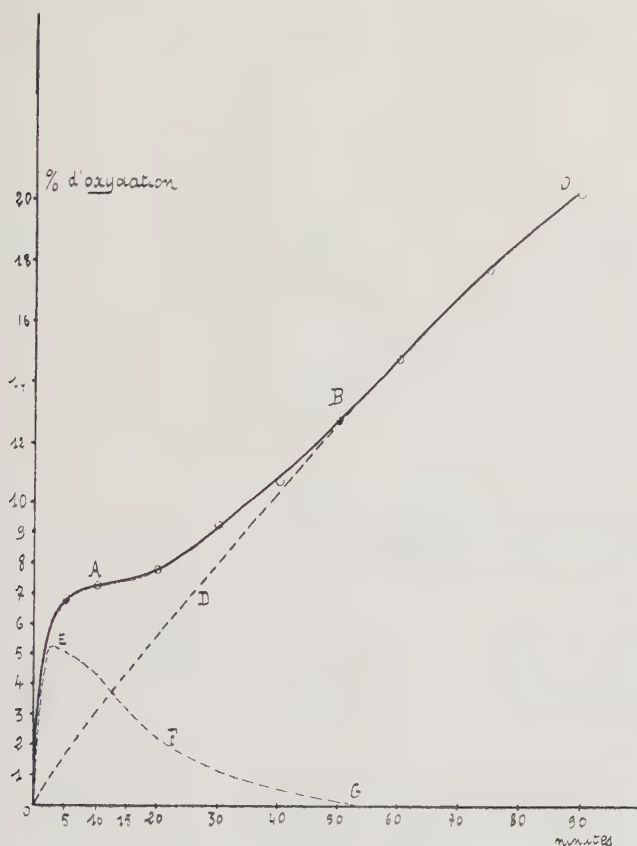


FIG. 6. — Oxydation du sulfure de sodium, immédiatement après sa dilution dans une eau acide

en éventail. Il faut donc admettre que l'acidité de la liqueur de dilution favorise l'oxydation *ultérieure* de la solution, bien que, comme nous l'avons fait remarquer, le pH du mélange s'établisse au début à la même valeur. On peut penser avec justesse que l'acide sulfhydrique libéré, puis

oxydé, donnant du soufre, puis des polysulfures avec le monosulfure restant (1), ce sont ces derniers qui augmentent la sensibilité à l'oxydation de la solution.

Action de la nature de l'acide ajouté

Les acides employés pour ajuster l'eau distillée de $pH = 5,8$ au $pH = 3$ n'ont pas forcément la même action sur l'oxydation.

Nous avons donc ajusté une même eau distillée au $pH = 3$ (qui, on le sait, est celui qui nous donne la meilleure oxydation, avec le minimum de SH^2 dégagé), soit par SO^+H^2 , soit par ClH , soit par NO^3H .

Nous nous sommes placé dans les mêmes conditions : dilution de 1 partie de solution de sulfure à 3,95 0/00 avec 9 parties d'eau acide; température 15° , air avec gaz carbonique, 0,4 ‰, débit d'air 10 litres-heure, et même appareil de dispersion d'air.

Nous avons déterminé, en fin d'opération, la quantité de SH^2 dégagée en pesant le précipité de SAg^2 formé dans la solution de nitrate d'argent, par le passage de l'air ayant traversé le sulfure.

(1) La transformation en hyposulfite du sulfure détruit est en effet inférieure à 100 0/0.

TABLEAU 12

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0/0 de SNa ² détruit transf. en S ² O ³ Na ²	pH de la solution
Acide employé : SO ⁴ H ²				
1054	0	0	$\frac{0}{0}$	11,4
1056	1,15	20,1	74	11,3
1058	2,25	32,9	63	11,15
1060	5	56	86	10,7
1062	7	67,9	108	10,3
1064	9	74	132	9,3
Acide employé : NO ³ H				
1075	0	0	$\frac{0}{0}$	11,5
1077	1,30	19,9	78,5	11,3
1079	2,40	30	72	11,3
1081	5	46,3	73	10,9
1083	7	56	94,5	10,5
1085	9	64,8	116	10,1
Acide employé : ClH				
1096	0	0	$\frac{0}{0}$	11,5
1098	1,30	21	74	11,3
1100	2,30	28,7	66	11,3
1102	5	45,6	78,5	10,9
1104	7	55,5	95	10,3
1106	9	60,6	122	9,8

Ces chiffres montrent que l'eau de dilution acidifiée par l'acide sulfurique a une action plus effective. L'acide azotique vient en second lieu, mais son action n'est guère plus forte que celle de l'acide chlorhydrique.

La transformation du sulfure détruit, en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$, est plus complète ; comme on peut le vérifier, un minimum général des chiffres de transformation a lieu pour les trois essais, après 2 à 4 heures de traitement.

A égalité d'oxydation, le pH serait, par contre, moins abaissé au cours de l'oxydation avec SO^4H^2 qu'avec NO^3H ou ClH . En effet, les essais 1060, 1083, 1104, indiquant chacun 56 % d'oxydation environ, correspondent à une diminution du pH de :

11,4 — 10,7 = 0,7	pour SO^4H^2
11,5 — 10,5 = 1	pour NO^3H
11,5 — 10,3 = 1,2	pour ClH

Les quantités de SH^2 dégagées ont donné :

6 milligrammes de SAg^2 dans l'essai avec SO^4H^2	
4 — — —	NO^3H
4 — — —	ClH

ce qui représente, par rapport au sulfure détruit, les pourcentages respectifs de :

5,8	5	5,1 0/00
-----	---	----------

du SNa^2 disparu, entraîné à l'état de SH^2 .

Nous avons choisi, par conséquent, l'acide sulfurique (qui est le moins ionisé), comme agent acidifiant de l'eau de dilution, pour tous les essais qui suivent.

Influence de la finesse des bulles d'air traversant la solution

En menant de front deux opérations avec deux appareils de dispersion d'air différents, dans les mêmes autres conditions, les résultats n'ont pas été trouvés identiques : l'oxydation la plus forte avait lieu évidemment avec l'appareil de dispersion, donnant les bulles les plus fines.

C'est ainsi que pour une différence de grosseur des bulles à peine visible, nous avons noté, pour le premier appareil,

une oxydation de 35 % après 2 heures, 57,5 % après 4 heures, 77 % après 6 heures ; avec le second appareil, les bulles étant légèrement plus grosses, l'oxydation était respectivement de 32, 51,5, 70 %.

La formation d'hyposulfite (fig. 7) est plus active, mais aussi plus irrégulière dans l'essai traversé par les bulles les

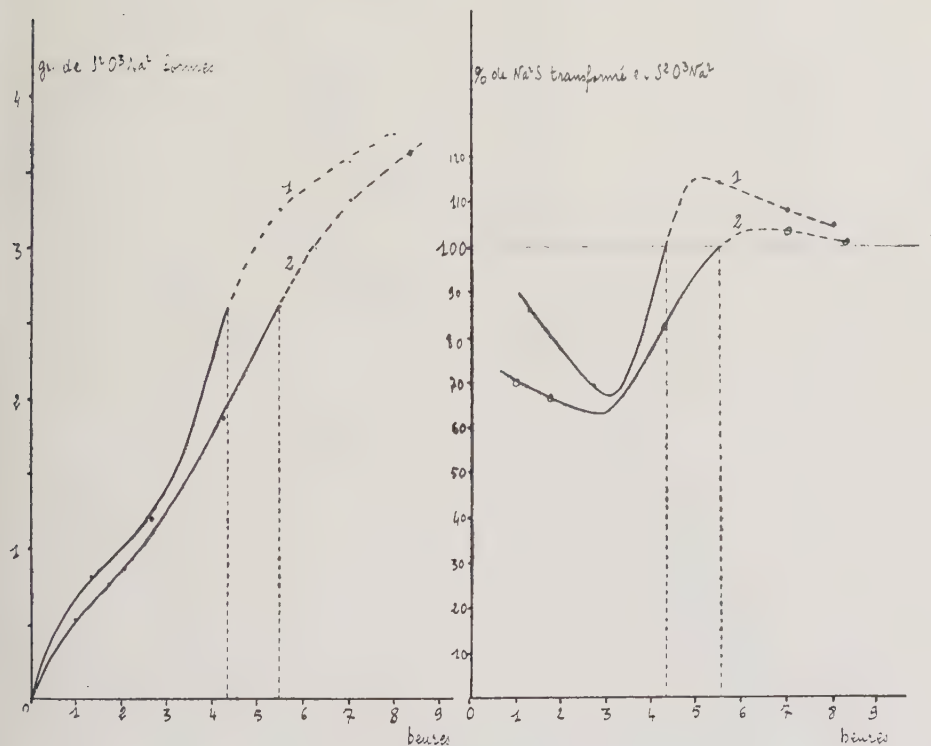


FIGURE 7

plus fines. Il est à noter que les deux courbes présentent à peu près la même allure, celle correspondant aux bulles les plus fines possédant une forme plus accentuée dans ses inflexions : les différentes réactions qui suivent l'oxydation sont plus nettement séparées.

Note. — Comme il nous était indispensable de prélever au cours des expériences, une certaine quantité de liqueur

pour les titrages, il était possible que la diminution de volume de la solution ainsi produite, ait changé les conditions de l'oxydation. Pour évaluer l'erreur possible, nous avons soumis 1.000 cc. de solution à l'oxydation, et nous l'avons

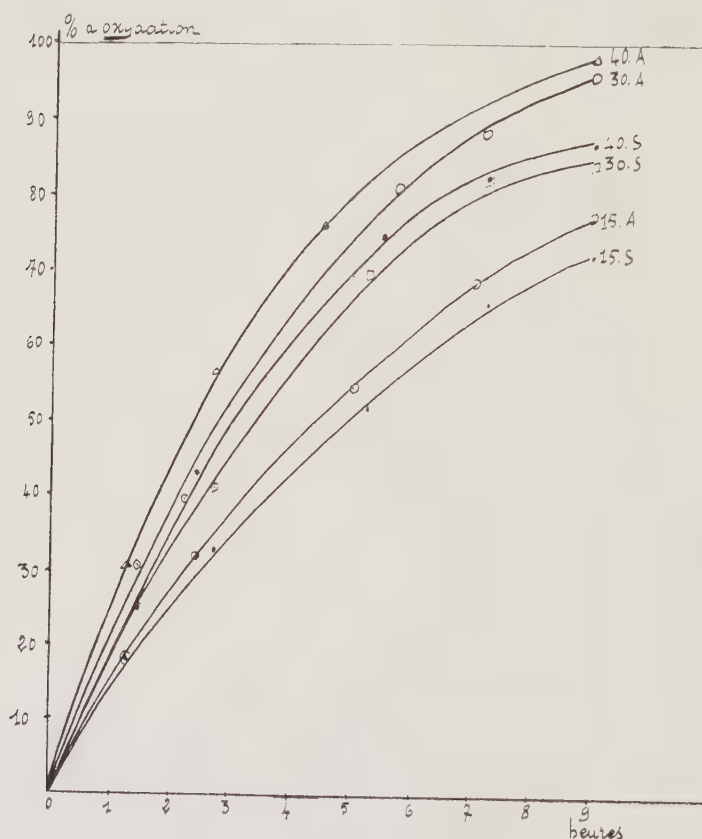


FIG. 8. — Influence de la température

titré qu'une fois, en fin d'opération — 9 heures. — Un essai préalable effectué dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire avec diminution du volume traité, a montré qu'il était un peu plus oxydé que l'autre essai : 2 à 3 % après neuf heures; l'erreur est donc faible.

TABLEAU 13

Numéros d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Prop. 0 0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$
Essai à 15° C (courbe 15 S)			
902	0	0	$\frac{0}{0}$
904	1,15	18,1	72
906	2,45	32,6	63
908	5,20	51,9	72
910	7,15	65,9	79,5
912	9	72	85,7
Essai à 30° C (courbe 30 S)			
924	0	0	$\frac{0}{0}$
926	1,30	26	89,5
928	2,45	41,1	85
930	5,20	69,7	92,2
932	7,15	82,3	90
934	9	84,2	88
Essai à 40° C (courbe 40 S)			
946	0	0	$\frac{0}{0}$
948	1,25	25,3	91,8
950	2,25	43,3	104
952	5,30	74,3	94,5
954	7,15	82	88
956	9	86,8	84,3

Influence de la température

Influence du gaz carbonique dans ce cas

Nous avons déterminé cette action, au moyen de trois essais, effectués respectivement à 15°, 30°, 40°. Nous avons opéré d'abord avec de l'air privé de CO². Les conditions étaient: eau de dilution au pH : 3 (par SO⁴H²), dilution 1/10 (titre de la solution au début du traitement : 0,390 ‰), débit d'air 10 litres-heure (tableau 13 et fig. 8).

L'influence de la température se fait donc sentir particulièrement entre 15 et 30°. La transformation du sulfure détruit en hyposulfite est favorisée par la chaleur. Ceci s'entend pour une oxydation allant jusqu'à 80 %, car, au-dessus de cette valeur, les courbes tendant toutes vers une même limite, ces conclusions ne sont plus valables.

Expériences effectuées avec de l'air contenant 0,4 0/00 de CO². — Avec de l'air contenant sa dose habituelle de gaz carbonique, dans les mêmes conditions, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau 14 et figure 8).

TABLEAU 14

Numéros d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Essai à 15° C (courbe 15 A)			
1065	0	0	$\frac{0}{0}$
1067	1,15	18,2	60,5
1069	2,25	32	53
1071	5,05	54,4	74
1073	7,05	68,4	95
1075	9	77,5	105
Essai à 30° C (courbe 30 A)			
974	0	0	$\frac{0}{0}$
976	1,25	30,8	96
978	2,15	39,5	81
980	5,45	81,3	96
982	7,10	88,5	99,2
984	9	95,9	101,4
Essai à 40° C (courbe 40 A)			
994	0	0	0
996	1,15	30,6	99
998	2,45	56,5	92
1000	4,35	76	98,5
1002	9	98	100

L'action simultanée de la température et du gaz carbonique contenu dans l'air, augmente donc considérablement l'oxydation du sulfure de sodium. Pour donner une idée de leur effet, en prenant les expériences fournissant les résultats les plus faibles (15°, air sans CO²), et les plus forts (40°, air avec CO²), le temps nécessaire à l'oxydation totale passe de 27 heures environ à 10 heures.

La transformation du sulfure détruit, en hyposulfite, est favorisée par la température et le gaz carbonique. C'est pourquoi, d'ailleurs, les courbes 40 A et 30 A sont plus incurvées que la courbe 15 A, car, pour les deux premiers essais, les polysulfures ont disparu peu à peu, de sorte que l'oxydation se ralentit (1). Ce phénomène se produit également dans les essais correspondants aux courbes S.

Acide sulfhydrique entraîné (évalué par pesée de Ag²S précipité). Nous avons obtenu :

4 mg. de Ag ² S pour l'essai effectué à 15 °C.		
4	—	30 °C.
6	—	40 °C.

Comme le volume moyen de solution est de 700 cc. environ, nous obtenons, après calcul, les chiffres de :

5 0/00 de sulfure entraîné à l'état de SH ² à 15 °C.		
5 0/00	—	30 °C.
7 0/00	—	40 °C.

soit 0,55 mg. de SH² dans 90 litres d'air à 15° ainsi qu'à 30°, et 0,85 mg. à 40°.

L'odeur est à peu près imperceptible.

Conclusion. — L'ensemble de l'étude qui précède montre que, dans les conditions mises en jeu, nous avons pu obtenir une oxydation totale, mais qu'il est nécessaire, pour cela, de prolonger considérablement l'action de l'air.

(1) Voir remarque page 33.

TROISIÈME PARTIE

Oxydation en présence de catalyseurs

Introduction

Les essais qui précèdent ont été effectués en traitant 390 milligrammes de sulfure de sodium.

D'après la réaction :



il ne faut que 280 *centimètres cubes* d'air pour oxyder cette quantité de sulfure.

Jusqu'à présent, les expériences qui nous ont donné le maximum d'oxydation dans le minimum de temps (donc avec le minimum d'air), ont été les essais 994 à 1002 effectués à 40°C : l'oxydation était de 98 % après 9 heures, soit avec 90 *litres d'air* (le débit ayant été de 10 litres-heure). Le rendement de l'air utilisé est donc très faible. Cela peut être attribué :

1° aux mauvaises conditions de saturation de la solution par l'air ;

2° à la lenteur de la réaction d'oxydation.

Nous avons cherché à améliorer la vitesse d'oxydation par l'emploi de catalyseurs métalliques.

Il convient ici de rappeler Y. Quéret, qui, dans sa thèse (1), a abordé l'étude de l'oxydation du sulfure d'ammonium en présence de catalyseurs et avec intervention d'un courant électrique.

Nous nous sommes limité, dans notre travail, à l'étude systématique de la catalyse par les sels de trois métaux seulement : Fer, Nickel, Manganèse.

(1) Etude de la désulfuration des eaux ammoniacales du gaz (1929).

CHAPITRE PREMIER

CATALYSE PAR LES SELS DE FER

Le problème de l'oxydation du sulfure de sodium en présence de ce catalyseur est assez compliqué. Nous croyons pouvoir affirmer que le fer ne se trouve pas à l'état d'ion simple dans la solution. En effet, lorsque la solution du sel de fer est ajoutée à celle de sulfure, il se produit un précipité très fin de sulfure de fer, noir, qui se dissout dans le sulfure en excès, en donnant une liqueur de coloration vert olive, plus ou moins foncée. Le fer entre donc dans la structure d'un complexe (1).

Préparation des solutions de fer. — La formation du complexe peut dépendre de la forme sous laquelle le fer est introduit dans la solution de sulfure. C'est pourquoi nous avons étudié l'action du fer sous les formes de chlorure ou sulfate ferreux ou ferrique.

Nous avons pesé 1.005 milligrammes de fil de clavecin (1 gramme de fer pur) ; nous les avons dissous dans l'acide (ClH ou SO^+H^2). Lorsque nous désirions obtenir le sel ferrique, nous ajoutions quelques gouttes d'acide azotique.

Nous avons évaporé à sec, au bain de sable et redissous le sel dans 1.000 cc. d'eau distillée. Un centimètre cube contenait par conséquent un milligramme d'ions Fer.

En opérant ainsi, le pH des solutions était de :

- 2,3 pour la solution de Cl^-Fe ,
- 2,5 pour la solution de Cl^-Fe ,
- 2,4 pour la solution de SO^+Fe ,
- 2,3 pour la solution de $(\text{SO}^+)^2\text{Fe}^2$.

(1) On connaît des complexes sulfure de fer, sulfure de sodium : $\text{Na}^+\text{S}_2\text{FeS}$ et $\text{Na}^+\text{S}_2\text{Fe}^2\text{S}_2\cdot 4\text{H}^2\text{O}$. (Moissan t. IV, p. 424). $\text{Na}^+\text{S}_2\text{FeS}$ et $\text{Na}^+\text{S}_2\text{Fe}^2\text{S}_2$. (Centralblatt t. II, p. 554, 1889).

Les solutions ferreuses étaient conservées sous atmosphère de gaz carbonique, dans des petits flacons de 15 à 20 cc., qui n'étaient ouverts qu'une fois, au moment de leur emploi.

Recherche de la dose de catalyseur à employer

Nous avons utilisé du chlorure ferrique qui, après neutralisation partielle par la soude, jusqu'au $pH : 4,6$, avait été laissé au repos pendant un mois. La solution présentait une couleur « rouille » du fait de l'hydrolyse.

Les conditions étaient les suivantes :

Eau de $pH = 3$ (par SO^4H^2), dilution de 1 partie de SNa^2 à 3,9 ‰ environ dans 9 parties de cette eau (donc dilution de 1/10 comme précédemment), température 15° . Deux séries parallèles d'essais ont été effectuées : l'une avec oxydation par de l'air ordinaire (0,4 ‰ de CO^2), l'autre avec de l'air purgé de son gaz carbonique.

Le catalyseur a été ajouté, une fois la dilution du sulfure dans l'eau acide effectuée. Pour conserver la dilution de 1/10, même après l'addition du catalyseur, nous avons enlevé aux 900 cc. d'eau de $pH : 3$, le volume liquide correspondant à celui de la solution de catalyseur ajouté.

Nous avons effectué des essais avec 0, 1, 2, 5, 15 mg. de fer à l'état de $FeCl^3$ pour 390 à 400 mg. de SNa^2 .

Comme précédemment, l'air divisé en bulles très fines, traversait la solution à étudier ; son débit était de 10 litres-heure.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 15

ESSAIS SANS CO ²				ESSAIS AVEC CO ²			
N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proportion 0 0 du SNa ₂ détruit transformé en SO ₂ Na ₂	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proportion 0 0 du SNa ₂ détruit transformé en SO ₂ Na ₂
Fe = 0							
1151	0	0	0	1065	0	0	0
1152	1,15	18,1	72	1066	1,15	18,2	60,5
1154	2,45	32,6	63	1068	2,25	32	53
1156	5,20	51,9	72	1070	5,05	54,4	71
1158	7,15	65,9	80	1072	7,05	68,4	95
1160	9	72	86	1074	9	77,5	106
Fe = 1							
1118	0	0	0	1140	0	0	0
1119	1,35	9,5	90	1141	1,15	8,8	100
1121	2,35	14,4	100	1143	2,15	11,7	91,5
1123	5,15	20,7	88	1145	5	18,7	97
1125	7	25,6	71	1147	7	23,2	79
1127	9	28	65	1149	9	25,6	71,5
Fe = 2							
1162	0	0	0	1194	0	0	0
1163	1,30	10,1	83	1195	1,30	10,4	113
1165	2,30	13,5	95	1197	2,20	13,2	103
1167	5,30	20,8	90	1199	5,10	19,5	90
1169	7	23,7	87	1201	7	22	80
1171	9	26,2	86	1203	9	23,8	73
Fe = 5							
1217	0	0	0	1239	0	0	0
1218	1,15	10,8	101	1240	1,15	9,9	90
1220	2,15	13	83	1242	2,10	13,6	93
1222	5	20	74	1244	5,10	21,9	72,5
1224	7	23,3	72	1246	7	27,8	88
1226	9	25,9	72	1248	8,45	32,5	91
Fe = 15							
1261	0	0	0	1272	0	0	0
1262	1,30	15,4	64	1273	1,30	17,7	70
1264	2,25	21,3	65	1275	2,30	23	54
1266	5,30	36,8	80	1277	5,30	42,4	85
1268	7	42,9	96	1279	7	49,2	92
1270	9	49,6	99	1281	9	56,1	102

Ces tableaux nous montrent que le chlorure ferrique est un catalyseur négatif dans les conditions où nous l'avons employé. Cependant, les doses fortes ralentissent moins l'oxydation que les doses faibles, ce qui nous a incité à penser que les conditions précédentes étaient mal réglées.

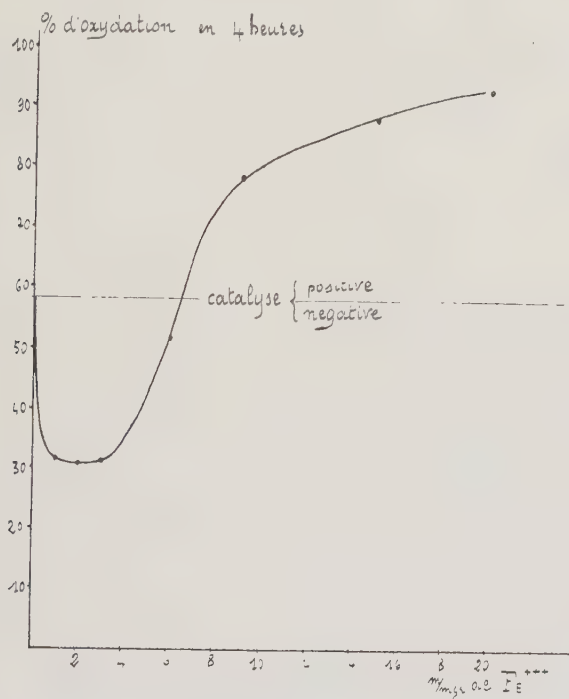


FIGURE 9

Remarquons, en passant, que la faible quantité de gaz carbonique, contenue dans l'air, a toujours une action favorable, sauf pour les faibles teneurs de la solution en fer.

Nous attribuons l'action catalytique plus négative des faibles concentrations de fer, à la stabilité du complexe qu'il forme avec le sulfure de sodium. Ce complexe serait, comme les lois physico-chimiques permettent de le prévoir, d'autant plus stable que la quantité de Na_2S qui l'accompagne est relativement plus grande.

L'acide carbonique diminue fortement cette stabilité qui est nuisible à l'oxydation ; ainsi, avec emploi d'air enrichi et contenant 4,5 ‰ de CO_2 (au lieu de 0,4 ‰), la catalyse, encore négative pour les faibles teneurs en fer, s'améliore à mesure que la dose croît, devient nulle, puis positive, pour une quantité de fer supérieure à 6-7 milligrammes d'ions ferriques, pour 390 milligrammes de SNa^+ .

Voici, en effet, les résultats obtenus dans les essais oxydés par de l'air enrichi à 4,5 ‰ de CO_2 ; les solutions avaient été préparées en diluant 100 cc. de solution de Na^+S à 3 ‰ avec 900 cc. d'eau sulfurique de $\text{pH} : 3$ (tableau 16 et figure 9) :

TABLEAU 16

Numéros d'essais	447	496	491	452	462	467	479	486
Milligrammes de fer ajoutés	0	1	2	3	6	9	15	20
0,0 d'oxydation après 4 heures	58,2	31,6	31	31,5	51,9	78,4	88	93

L'oxydation est très forte pour les doses élevées. Malheureusement, ces essais, effectués au début de notre travail, comme l'indiquent les numéros d'ordre, avaient été faits sur un sulfure de sodium impur. Ils ne sont donc pas comparables à ceux présentés dans ce chapitre, qui sont effectués, comme nous l'avons dit, sur un sulfure de sodium pur. Ils montrent néanmoins que la quantité de fer doit être forte ; l'addition de 15 milligrammes d'ions Fer représente une dose convenable.

Essais comparatifs avec les différents sels de fer

Nous avons étudié l'action du chlorure ferreux, du sulfate ferreux d'une part et celle du chlorure ferrique, du sulfate ferrique, d'autre part.

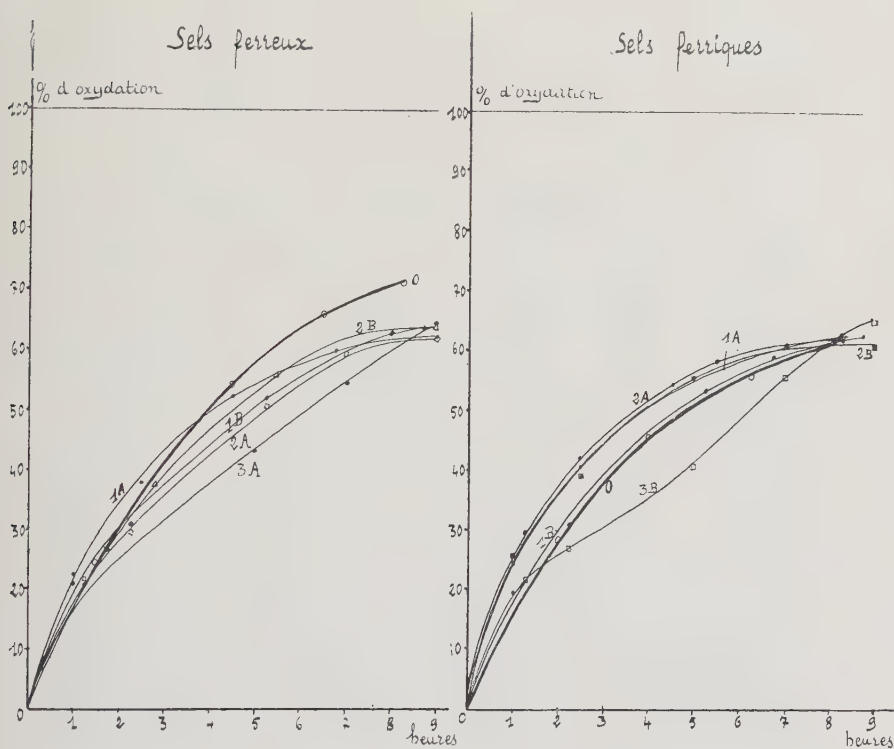


FIG. 10. — Action catalytique de différents sels de fer

Pour chacun de ces sels, la façon dont nous ajoutons le catalyseur a une influence : en ajoutant à l'eau de dilution le catalyseur puis le sulfure, nous n'obtenons pas les mêmes résultats qu'en ajoutant le sulfure puis le catalyseur, comme dans les expériences précédentes. Cette divergence, comme nous allons le voir, n'a lieu d'ailleurs qu'au début

de l'oxydation ; après quelques heures de traitement, en effet, les résultats deviennent identiques.

Il nous fallait donc effectuer 8 essais principaux :

Chlorure ferreux ajouté à l'eau de dilution *avant* le sulfure.

—	—	<i>après</i>	—
<i>Sulfate ferreux</i>	—	<i>avant</i>	—
—	—	<i>après</i>	—

d'une part, et

Chlorure ferrique ajouté à l'eau de dilution *avant* le sulfure.

—	—	<i>après</i>	—
<i>Sulfate ferrique</i>	—	<i>avant</i>	—
—	—	<i>après</i>	—

Nous avons ajouté deux autres essais effectués en hydrolysant le plus possible les sels ferriques, par ébullition préalable de leur solution, et ajoutant celle-ci soit *avant*, soit *après* le sulfure, à l'eau de dilution.

Pour tous ces essais, nous avons employé 15 mlgr. d'ions Fer pour 1 litre de solution contenant 390 mlgr. en moyenne de SNa^2 . Nous avons utilisé de l'air ordinaire pour l'oxydation (10 litres-heure). La température était de 15° . Le pH de l'eau de dilution était de 3 et la dilution du SNa^2 dans

cette eau de $\frac{1}{10}$. L'étude de l'action des ions ferreux a été faite avec un même appareil de dispersion d'air et celle des ions ferriques avec un second appareil. On ne peut donc guère les comparer l'une à l'autre, mais par rapprochement avec la courbe d'oxydation, correspondant à l'essai sans catalyseur, obtenue avec chaque appareil, on verra immédiatement quel est le sel qui sera le meilleur pour l'utilisation.

TABLEAU 17

APPAREIL N° 1 SELS FERREUX (figure 10)				APPAREIL N° 2 SELS FERRIQUES (figure 10)			
N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proportion 0/0 du SNa ² détruit transformé en S ² O ₃ Na ²	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proportion 0/0 du SNa ² détruit transformé en S ² O ₃ Na ²
Sans catalyseur (courbe O)				Sans catalyseur (courbe O)			
1574	0	0	0/0	1591	0	0	0/0
1575	1,30	24,4	44	1592	2	28,2	48
1577	4,30	54,2	88	1594	4	45,3	80
1579	6,30	65,7	116	1596	6,15	56	105
1581	8,15	71	113	1598	8,15	62,4	104
Cl ³ Fe avant SNa ² (courbe 1 A)				Cl ³ Fe avant SNa ² (courbe 1 A)			
1301	0	0	0/0	1312	0	0	0/0
1302	1	22,6	50	1313	1	24,5	53
1304	2,30	38	70	1315	2,30	40,5	74
1306	4,30	52,2	94	1317	4,30	54	94
1308	6,45	59,5	113	1319	6,45	59,1	112
1310	9	62	132	1321	9	61,7	135
Cl ³ Fe après SNa ² (courbe 1 B)				Cl ³ Fe après SNa ² (courbe 1 B)			
1324	0	0	0/0	1335	0	0	0/0
1325	1	21,1	32	1336	1	19,7	22
1327	2,15	30,9	58	1338	2,15	30,9	58
1329	5,15	52	88	1340	5,15	53,5	89
1331	8	62,5	122	1342	8,45	62,5	124
1333	8,45	63,4	126				
SO ⁴ Fe avant SNa ² (courbe 2 A)				(SO ⁴) ² Fe ² avant SNa ² (courbe 2 A)			
1377	0	0	0/0	1419	0	0	0/0
1378	1,15	21,6	54	1420	1,15	29,8	84
1380	2,15	29,5	65	1422	2,30	42,3	73
1382	5,15	50,4	83	1424	5,30	58	104
1384	7	59,3	106	1426	7	60,3	122
1386	9	62,1	131	1428	9	61,5	139
SO ⁴ Fe après SNa ² (courbe 2 B)				(SO ⁴) ² Fe ² après SNa ² (courbe 2 B)			
1399	0	0	0/0	1461	0	0	0/0
1400	1,45	26,7	61	1462	1	25,6	52
1402	2,50	37,3	80	1464	2,30	39,2	74
1404	5,30	56	94	1466	5	55,7	90
1406	9	63,4	138	1468	7	60,1	118
				1470	9	60,9	136
Cl ³ Fe hydrolysé, avant SNa ² (courbe 3 A)				Cl ³ Fe hydrolysé, après SNa ² (courbe 3 B)			
1344	0	0	0/0	1355	0	0	0/0
1345	1,15	20,4	53	1356	1,15	22,1	50
1347	2,15	26	63	1358	2,15	27,1	74
1349	5	42,7	82	1360	5	41	88
1351	7	54,7	98	1362	7	55,6	115
1353	9	64,3	120	1364	9	65	130

Les courbes de la figure 10, se rapportant à l'étude de l'action des sels ferreux, montrent qu'au début de l'oxydation, seul le chlorure ferreux ajouté à l'eau de dilution *avant* le sulfure, produit une catalyse positive. Après 3 h. 1/2, la catalyse devient négative.

Par rapport à la courbe O (sans catalyseur) on voit, par observation des figures correspondantes, que les sels *ferriques* ont une action catalytique *positive* bien plus marquée que les sels ferreux. Ceux-ci sont donc à rejeter.

Le sel ferrique donnant la plus forte oxydation est celui qui correspond à la courbe 2 A (*sulfate ferrique* ajouté *avant* le sulfure à l'eau de dilution).

On voit que l'oxydation la plus faible a lieu par l'emploi de sel ferrique hydrolysé. Dans ce cas, il ne se forme pas de coloration vert olive, ce qui démontre qu'il ne se forme pas de complexe analogue à celui qui se trouve dans les solutions additionnées de sels ferriques non hydrolysés.

A quel phénomène faut-il attribuer l'influence de l'ordre d'addition à l'eau de dilution, du sulfure et du catalyseur ?

Lorsque nous ajoutons celui-ci au sulfure, dilué déjà dans l'eau acide, les premières portions se trouvent en présence d'un grand excès de sulfure. Comme nous l'avons dit, dans ce cas, le complexe est stabilisé : l'oxydation est retardée.

Lorsque nous ajoutons le sulfure au catalyseur dilué déjà dans l'eau acide, les premières portions de SNa^2 se trouvent en présence d'un excès de fer : il y a donc défaut de sulfure de sodium, le complexe formé présente alors un caractère de stabilité beaucoup moins accentué que dans le cas précédent : il y a meilleure oxydation.

Ceci explique pourquoi une grande quantité de fer catalyse mieux l'oxydation qu'une faible : le sulfure de sodium étant relativement en moins grande quantité pour les fortes teneurs en fer que pour les petites, le complexe est moins stable et l'oxydation meilleure.

Après quelques heures de traitement, ces différences du début s'atténuent : les courbes se rejoignent, quels qu'aient été l'ordre d'addition et le radical acide des sels ferreux ou ferriques employés. Il est d'ailleurs à noter qu'à ce moment, les solutions présentent une coloration olive à peu près

identique, alors qu'elles avaient une couleur nettement différente au début du traitement.

Le sulfate ferrique ajouté avant le sulfure à l'eau de dilution donne donc les résultats les meilleurs ; mais la proportion de sulfure détruit qui a été transformée en hyposulfite est plus grande : c'est pourquoi, d'ailleurs, la courbe indique un ralentissement brusque de l'oxydation, car nous avons fait remarquer que lorsque la transformation de SNa^2 en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$ se faisait dans une forte proportion, l'oxydation subissait un arrêt.

Donc, employés dans ces conditions, les sels ferreux et ferriques ne donnent pas de résultats intéressants.

Catalyse en présence de gaz carbonique

CO^2 libère SH^2 du sulfure ; par oxydation, il y a formation de soufre, puis de polysulfures. En présence de sulfate ferrique, lequel oxyde rapidement un sulfure polysulfuré, on peut donc espérer une catalyse. Ce catalyseur *empêche également le dégagement possible de SH^2 libéré par CO^2* , en l'oxydant instantanément : un essai sans fer, oxydé par de l'air à 5 % de CO^2 , perdait 17,4 % de SNa^2 traité, par entraînement d'acide sulfhydrique ; en présence de $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$, il y a peu de pertes : 0,4 %.

Pour montrer l'action oxydante du sulfate ferrique en présence de gaz carbonique, nous comparerons les quatre courbes d'oxydation suivantes (*figure 11*) :

1° courbe d'oxydation d'une solution, sans fer, par de l'air contenant sa quantité habituelle de gaz carbonique (0,4 %) ;

2° courbe d'oxydation d'une solution, additionnée de 15 milligrammes d'ions ferriques (sulfate) ; air à 0,4 % de CO^2 ;

3° courbe d'oxydation d'une solution, sans catalyseur, par de l'air à 5 % de CO^2 . Nous avons tenu compte sur celle-ci des pertes en SH^2 (17,4 % au total), déterminées, à 1 heure d'intervalle, par pesée de SAg^2 précipité.

Pour cela, nous avons soustrait cette quantité de celle correspondant au sulfure *disparu*, ce qui nous a fourni le

sulfure oxydé : SNa^2 oxydé = SNa^2 disparu — SNa^2 entraîné à l'état de SH^2 .

4° courbe d'oxydation d'une solution, additionnée de 15 milligrammes d'ions ferriques (sulfate), oxydée par de l'air à 5 % de CO^2 . Nous avons tenu compte également de la légère perte en SH^2 (0,4 %).

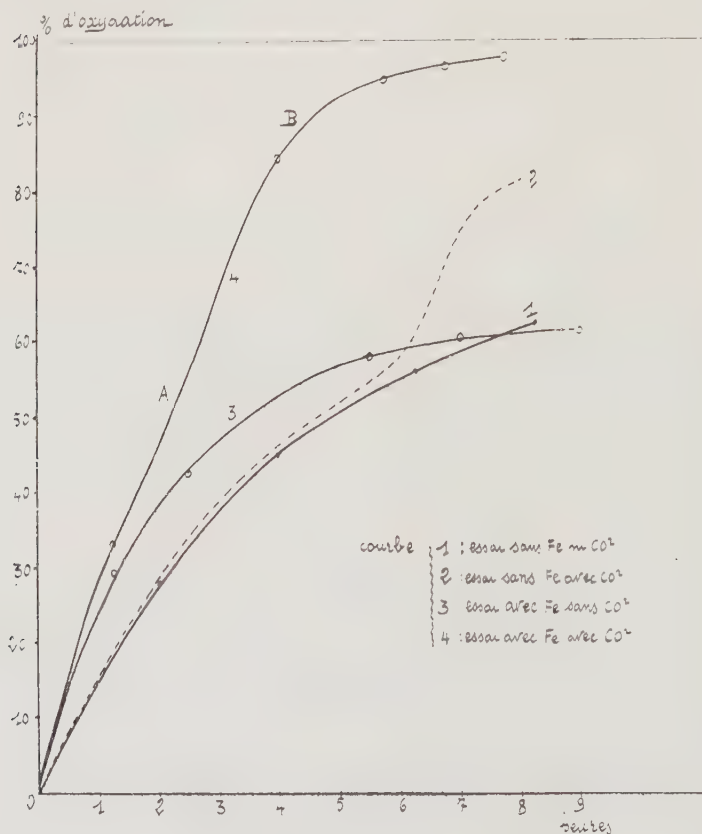


FIGURE 11

Les conditions étaient les suivantes : température 15° , dilution au 1/10 avec une eau sulfurique de pH : 3, d'une solution de Na^2S à 3,9 %. Voici les résultats obtenus avec les deux essais principaux : essai sans catalyseur, air

ordinaire ; essai avec catalyseur, air à 5 % de CO² (tableau 18) :

TABLEAU 18

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 du sulfure détruit transf. en S ₂ O ₃ Na ₂	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 du sulfure détruit transf. en S ₂ O ₃ Na ₂
Sans catalys. air 0,4 0/00 de CO ²				15 mlgr. Fe + + +, air à 5 0/00			
1574	0	0	0/0	1516	0	0	0 0
1576	1,30	24,4	44	1518	1,15	33,2	57
1578	4,30	54,2	87,5	1520	4	84,1	76,5
1580	6,30	65,7	116	1522	5,45	94,7	74
1582	8,15	71	113	1524	6,45	96,2	73
				1526	7,54	97,2	72,5

La comparaison des quatre courbes (figure 11) montre que :

1° traitée par l'air ordinaire, une solution sans catalyseur accuse d'abord une diminution progressive de sa vitesse d'oxydation, laquelle s'annule presque au bout de 6 heures (remarquer que les polysulfures disparaissent aussi complètement au bout de 6 heures).

2° traitée par de l'air à 5 % sans catalyseur, le sulfure s'oxyde plus rapidement. Après 6 heures de traitement, l'oxydation augmente brusquement ; la partie de la courbe ainsi relevée correspond à une précipitation du soufre dans la solution. Mais la quantité de SH² dégagée (17,8 % du sulfure total) rend ce procédé inapplicable.

3° en présence de catalyseur, une solution traitée par de

l'air ordinaire, subit un ralentissement marqué de son oxydation : là aussi, la proportion de sulfure transformée en hyposulfite nous permettait de le prévoir (tableau 17, essais 1419-1428).

4° seule l'oxydation en présence de catalyseur et de gaz carbonique donne des résultats satisfaisants. A la partie AB de la courbe correspond une précipitation de soufre, troublant la solution : les polysulfures sont oxydés et disparaissent ; à ce moment, il ne se forme plus d'hyposulfite. Ceci vérifie l'hypothèse d'après laquelle la formation d'hyposulfite à partir du sulfure SNa^2 n'est possible qu'en passant par l'état intermédiaire S^2Na^2 .

A partir de 90 %, le sulfure restant ne s'oxyde plus que lentement. Ce ralentissement coïncide avec un changement de teinte de la solution, la coloration vert olive est remplacée graduellement par une coloration « rouille », au moment où se produit le trouble : le complexe est détruit du fait de la disparition de SNa^2 protecteur. Cette couleur « rouille » est analogue à celle que donnent les sels ferriques hydrolysés (lesquels sont de très mauvais catalyseurs), ce qui nous incite à penser, qu'à ce moment, le fer agit de la même façon que dans les essais additionnés de chlorure ferrique hydrolysé.

Note. — En général, à partir de 90 %, pour tous les essais, comme nous le verrons, l'oxydation subit un ralentissement. Si nous choissions la valeur 100 % pour comparer les vitesses d'oxydation de nos essais, elle ne nous donnerait pas une traduction exacte des résultats. Aussi nous prendrons comme terme de comparaison le pourcentage 87,5 : en général, les courbes montent régulièrement jusqu'à cette valeur. De plus, à ce chiffre correspond une teneur en sulfure de 0 gr. 05 % : l'addition d'acide, à ce moment, ne donne plus lieu à un dégagement d'acide sulfhydrique ; c'est une dose tolérée par l'Administration.

C'est pourquoi nous considérons l'opération comme terminée lorsque l'oxydation aura atteint la valeur 87,5 %.

Conclusion

Le sulfate ferrique, placé dans les conditions les meilleures, oxyde totalement une solution de sulfure de sodium à 0,39 ‰, en quatre heures environ. Une solution sans catalyseur traitée par de l'air ordinaire est oxydée en une vingtaine d'heures, il y a donc gain de 80 % du temps nécessaire à une destruction totale. La dose de catalyseur est élevée, mais il peut être récupéré car le fer, en fin de réaction, précipite à l'état d'oxyde hydraté : un lavage des boues par une eau acide permettrait sa dissolution.

CHAPITRE II

CATALYSE PAR LES SELS DE NICKEL

Nous avons utilisé les trois sels suivants : nitrate, chlorure, sulfate de nickel.

Pour les préparer, nous avons traité 100 milligrammes de métal par chacun des acides correspondants, évaporant à sec et redissolvant dans un litre d'eau, sauf pour le sulfate, qui a été obtenu en traitant le nitrate par l'acide sulfurique, évaporant à sec et redissolvant comme ci-dessus.

Un centimètre cube de ces solutions contenait, par conséquent, 0 milligr. 1 de nickel à l'état de sel.

Les pH des solutions étaient de :

- 2,7 pour le nitrate,
- 2,5 pour le sulfate,
- 2,7 pour le chlorure.

Essais d'oxydation après dilution préalable de la solution décinormale de sulfure dans une eau acide

Comme dans l'étude de l'action catalytique du fer, nous avons dilué 100 cc. de solution-mère de sulfure à 3 gr. 90 par litre dans 900 cc. d'eau. La solution en cours de traitement contenait donc 390 milligrammes par litre de sulfure, calculé en Na^2S . Le pH de l'eau de dilution était égal à 3, comme précédemment. Après dilution, le pH du mélange devient évidemment alcalin, du fait de la présence de la soude d'hydrolyse du sulfure : au début du traitement, il s'établit aux environs de 11,5 ; l'addition de la solution de catalyseur ne modifie pas sensiblement le pH .

Choix du sel de nickel à employer et de l'ordre d'addition du sulfure et du catalyseur à l'eau de dilution

Il est certain que, comme pour le fer, lorsque la solution de nickel se mélange avec celle du sulfure, SNa^2 étant en grand excès par rapport aux ions Ni^{++} , le nickel passe à l'état de SNi qui se dissout dans l'excès de sulfure alcalin pour donner une pseudo-solution. C'est donc le sulfure de nickel dissous qui catalyse l'oxydation (1).

On pourrait donc penser que, quelle que soit la forme saline sous laquelle on ajoute le nickel, les résultats seraient identiques, puisqu'il y a formation de SNi . A l'encontre de ce raisonnement, des essais effectués en ajoutant une même quantité de nickel sous forme de sulfate, de chlorure, de nitrate, nous ont fourni des résultats différents.

De plus, l'ordre d'addition du sulfure et du catalyseur à l'eau de dilution a encore ici une influence.

Pour déterminer ces deux facteurs, nous avons effectué 6 essais : avec le nitrate de nickel ajouté avant et après le sulfure à l'eau de dilution ; avec le chlorure de nickel ajouté avant et après le sulfure ; avec le sulfate de nickel ajouté également avant et après le sulfure à l'eau de dilution.

Les conditions étaient les suivantes : dilution au $\frac{1}{10}$ (avec une eau sulfurique de $p\text{H} : 3$) d'une solution de Na_2S à 3,92 % ; température 15° ; débit d'air dans le ballon d'essai : 10 litres-heure ; air ordinaire (0,4 % de CO_2) ; dose de catalyseur : 1 mmgr. de Ni^{++} pour un litre de solution de sulfure centième-normale (tableaux 19).

(1) On ne connaît pas encore de complexes sulfure de sodium, sulfure de nickel.

TABLEAU 19

Numéros d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de SNa^2 détruit trans. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Sans catalyseur			
1724	0	0	»
1726	1,30	19,4	68
1728	4,30	38	81
1730	6,30	47,2	107
1732	8	54,1	115

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Ni $(\text{NO}^3)^2$ avant SNa^2				Ni $(\text{NO}^3)^2$ après SNa^2			
1611	0	0	0	1635	0	0	0
1613	1,15	35,8	65	1637	0,45	28,5	48
1615	2	49,6	83	1639	2	66,2	98
1617	4,15	81,1	92	1641	4,20	98	100
1619	5,45	91,4	90	1643	6	100	100
NiCl ² avant SNa^2				NiCl ² après SNa^2			
1653	0	0	0	1671	0	0	0
1655	1	30,1	50	1673	1	29,8	52
1657	2	54,4	91	1675	2	55,2	84
1659	3	69	81	1677	3	75,6	92
1661	4,15	84,5	82	1679	4,15	96,7	103
NiSO ⁴ avant SNa^2				NiSO ⁴ après SNa^2			
1689	0	0	0	1706	0	0	0
1691	1	33,9	53	1708	1	39,8	60
1693	2	62,5	87	1710	2	75,5	91
1695	3	82,9	84	1712	3	93	92
1697	4,15	95,2	88	1714	4	97,3	91

Ces tableaux prouvent que le catalyseur le meilleur est le sulfate de nickel. L'oxydation la plus forte a lieu lorsque le catalyseur est ajouté *après* le sulfure à l'eau de dilution, et cela pour les trois sels employés. On se souvient que, dans la catalyse par le fer, celui-ci devait être ajouté avant le sulfure. Avec le nickel, il faut donc faire l'opération inverse.

On peut constater qu'à partir de 95 % d'oxydation environ, les courbes subissent un ralentissement très important. Ceci provient de ce qu'il n'y a plus, ou presque plus, de sulfure de nickel en solution : à ce moment, en effet, le sulfure restant se trouve en quantité très faible par rapport à la soude caustique provenant de l'oxydation ; aussi le sulfure de nickel est-il détruit et il se forme de l'hydroxyde Ni(OH)^2 qui précipite en petits flocons ; le nickel n'est alors plus dispersé comme précédemment, c'est pourquoi, même si Ni(OH)^2 catalysait la réaction, la surface de contact de ce catalyseur étant peu importante, l'oxydation se ralentit.

D'après ces conclusions, dans la suite de notre étude, nous avons utilisé le *sulfate de nickel* en l'ajoutant *après* le sulfure à l'eau de dilution.

Catalyse par SO^4Ni ajouté en différentes quantités

L'addition de sels de fer à une solution de sulfure de sodium nous avait montré que l'on obtenait des résultats différents suivant la quantité de catalyseur employée ; que ces résultats pouvaient, dans une même série d'essais, passer de la catalyse négative à la catalyse positive lorsqu'on augmentait la proportion de catalyseur. Comme nous allons le voir, en ajoutant des quantités croissantes de sulfate de nickel, la catalyse obtenue est toujours positive et croissante, en tendant vers une limite.

A une solution de sulfure, nous avons ajouté des quantités de sulfate de nickel correspondant à 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5 mmgr. d'ions Ni^{++} pour un litre de sulfure en traitement, donc pour 390 milligrammes de SNa^2 en moyenne.

Les conditions étaient, comme précédemment : eau de dilution de $\text{pH} = 3$ (SO_4H^2) ; dilution : 100 cc. de SNa^2 à 3,9 % dans 900 cc. d'eau ; débit d'air : 10 litres-heure d'air

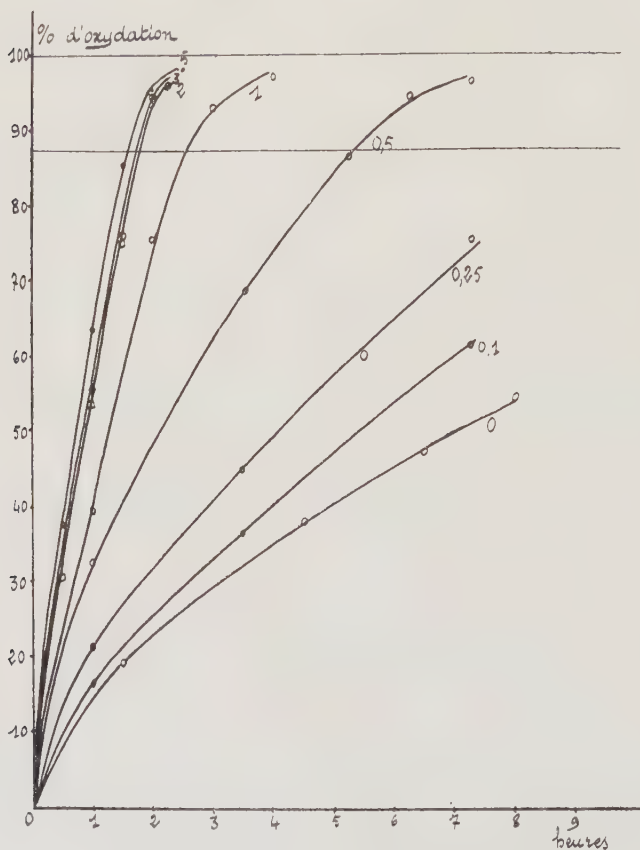


FIG. 12. — Action catalytique de quantités croissantes de sulfate de nickel (barbotage d'air)

à 0,4 % environ de CO_2 ; température : 15° (tableau 20 et fig. 12).

Essais 1 : Sans catalyseur : essais 1724-1732 déjà cités.

Essais 2 : 1 milligr. de Ni^{++} : essais 1706-1714 déjà cités.

TABLEAU 20

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de $\text{SN}_{0,2}$ détruit tr nsf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de $\text{SN}_{0,2}$ détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$
Essai 3 : 0,1 mlgr. Ni++				Essai 4 : 0,25 mlgr. Ni++			
1733	0	0	$\frac{0}{0}$	1740	0	0	$\frac{0}{0}$
1735	1	16,5	46	1742	1	21,2	53
1737	3,30	36,3	69	1744	3,30	44,8	84
1739	7,15	61,5	134	1746	5,30	60	131
				1748	7,30	75,5	146
Essai 5 : 0,5 mlgr. Ni+				Essai 6 : 2 mlgr. Ni++			
1749	0	0	$\frac{0}{0}$	1761	0	0	$\frac{0}{0}$
1751	1	32,5	58	1763	1	55,8	62
1753	3,35	68,2	113	1765	1,30	76	82
1755	5,15	86,4	116	1767	2	93,6	88
1757	6,15	94,3	106	1769	2,15	96	91
1759	7,15	96,1	104				
Essai 7 : 3 mlgr. Ni++				Essai 8 : 5 mlgr. Ni++			
1771	0	0	$\frac{0}{0}$	1780	0	0	0
1773	0,30	30,3	29	1782	0,30	37,7	30
1775	1	53,8	61	1784	1	63,8	61
1777	1,30	75,8	83	1786	1,30	85,2	75
1779	2	94,2	82	1788	2	94,7	74
				1790	2,30	98	75

L'action catalytique du sulfure de nickel, dissous dans le sulfure de sodium est, comme on le voit, considérable. Dans les essais à très faible dose (0,1 à 1 milligramme), après 6 à 7 heures de traitement, il ne reste plus de polysulfures car la proportion du sulfure détruit, transformée en hypo-

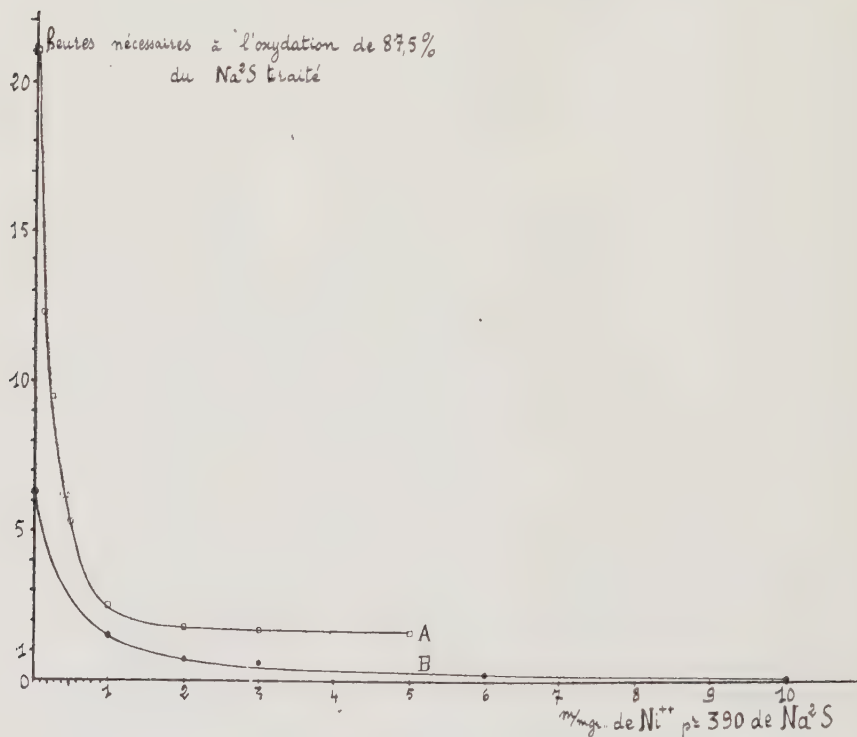


FIGURE 13
 courbe A : barbotage d'air
 — B : agitation violente au contact de l'air

sulfite, a dépassé 100 %. Ceci nous permet de prévoir que la réaction ne tarderait pas à se ralentir considérablement (voir note page 32).

Cet inconvénient n'existe plus lorsque la dose de métal catalyseur est supérieure à 1 mmgr. Le pourcentage de transformation reste, en effet, inférieur à 100 ; aussi les courbes sont-elles peu incurvées et aboutissent rapidement

à l'oxydation totale. Plus les courbes sont rapprochées de la verticale, plus la proportion de sulfure transformée en hyposulfite est faible. Il se forme donc surtout des polysulfures, ce qui conduit, en fin de réaction, à la formation de soufre : par suite, plus la dose de catalyseur est forte, plus la solution se trouble.

Un fait a été constaté : lorsque nous avons *augmenté* la dose de catalyseur, la quantité d'acide sulfhydrique entraînée dans l'air ayant traversé la solution a *diminué*. Ainsi, dans l'essai sans catalyseur, le précipité de SAG^2 formé pesait 5 milligrammes :

Dans l'essai à 0,1 Ni^{++} , il pesait 4 milligrammes.

—	0,25	—	3	—
—	0,5	—	1	—

Dans les essais à 1, 2, 3, 5 mmgr., cette quantité est nulle. Le sulfure de nickel détruit donc instantanément SH^2 déplacé par CO^2 de l'air.

Portons en abscisses les quantités croissantes de catalyseur ajoutées dans les différents essais ; en ordonnées, le temps nécessaire pour que l'oxydation, effectuée en présence d'une quantité déterminée de catalyseur, ait atteint la droite correspondant à une oxydation de 87,5 %. Nous obtenons la courbe A, donnée dans la *figure 13*. Elle nous montre qu'à partir de 1 mmgr. 5 d'ions Ni^{++} introduits dans la solution, la réduction du temps nécessaire à l'oxydation de 88 % du sulfure, n'est plus très importante dans les conditions de l'expérience.

Influence de l'agitation

Jusqu'ici, le temps minimum nécessaire à une oxydation de 87,5 % du sulfure traité a donc été de 1 heure 30 (essai avec 5 mmgr. de Ni^{++}). Nous allons voir que nous pouvons diminuer encore ce temps, en agitant convenablement les solutions en cours d'oxydation.

Dans toute l'étude que nous venons d'exposer, nous avons fait traverser la solution à oxyder par un courant de bulles d'air ; nous avons choisi le débit de 10 litres par heure afin d'obtenir une agitation convenable du liquide, en fai-

sant remarquer qu'il ne nous fallait théoriquement que 280 cc. d'air environ pour oxyder totalement le sulfure en traitement.

En supprimant ce courant gazeux et le remplaçant par une agitation mécanique très énergique, nous obtenons des résultats bien supérieurs à ceux obtenus jusqu'ici : il ne faut plus que quelques minutes pour oxyder totalement le sulfure.

Nous avons traité la solution de sulfure dans des flacons animés d'un mouvement horizontal alternatif très violent (200 secousses à la minute). Le volume de solution en traitement était de 500 cc. et les flacons utilisés avaient une capacité de 1 litre : ainsi, dans ces derniers, il y avait 500 cc. d'air pour 1/2 litre de solution ; celle-ci absorbant de l'oxygène, il fallait ouvrir fréquemment les flacons pour renouveler l'atmosphère, un vide partiel pouvant influencer la dissolution de l'air, donc l'oxydation.

Les essais, effectués avec des quantités croissantes de sulfate de nickel et en présence d'un témoin, contenant la même quantité de sulfure que les précédents, ont donné les résultats suivants (*tableau 21 et figure 14*) :

TABLEAU 21

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé O/O	Prop. 0/0 de SNa_2 détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé O/O	Prop. 0/0 de SNa_2 détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$
Témoin				Ni^{++} : 1 mlgr.			
1855	0	0	0	1849	0	0	0
1856	0,25	6,7	53	1850	0,15	31	49
1857	0,30	10,5	50	1851	0,30	48,5	79
1858	1	22,8	75	1852	1	70,8	84
1859	1,45	34,8	60	1853	1,15	79,3	83
1860	4,30	70,2	93	1854	1,45	93	91
Ni^{++} : 2 mlgr.				Ni^{++} : 3 mlgr.			
1904	0	0	0	1997	0	0	0
1906	0,15	57,8	73	1899	0,15	62	74
1908	0,30	79	84	1901	0,30	82,3	87
1910	0,45	88	84	1903	0,45	90	89
Ni^{++} : 6 mlgr.				Ni^{++} : 10 mlgr.			
1869	0	0	0	1873	0	0	0
1870	0,10	85	38	1874	0,05	92	37
1871	0,15	94	42	1875	0,15	95,8	36
1872	0,20	95,5	44	1876	0,30	98,8	44

L'agitation de la solution de sulfure, en présence de catalyseur, nous permet donc d'obtenir une oxydation presque instantanée, puisqu'en présence de 10 mmgr. d'ions Ni^{++} ,

il faut environ 4 minutes pour obtenir une oxydation de 88 % du sulfure traité. Comme pour les autres essais, plus l'oxydation est rapide, plus la proportion de sulfure transformé en hyposulfite est faible.

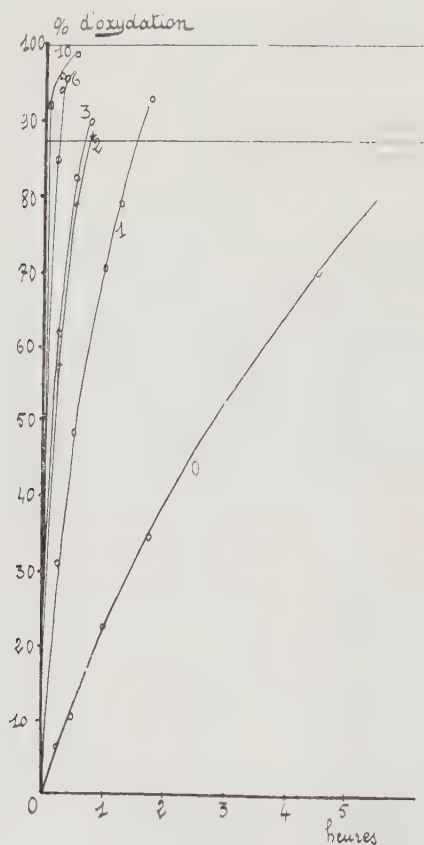


FIG. 14. — Action catalytique de quantités croissantes de sulfate de nickel (agitation violente au contact de l'air)

En reportant sur la figure 13 le temps nécessaire à l'oxydation de 87,5 % en fonction des quantités de catalyseur ajoutées, nous obtenons la courbe B, située bien en-dessous de la courbe A. Leur comparaison montre l'insuffisance mani-

feste de l'agitation produite par le seul barbotage de bulles d'air dans la solution à oxyder ; ce mode de brassage ne crée pas une surface de contact suffisante entre le liquide et l'air ; l'influence de la finesse des bulles (1) nous avait montré ce défaut et nous a incité à faire ces essais.

Il est possible de récupérer le nickel une fois la réaction terminée. En effet, lorsque l'oxydation est complète, il reste dans la liqueur, du soufre, de l'hyposulfite, de la soude et de l'hydroxyde Ni(OH)^2 en flocons très légers. Le soufre, en se rassemblant dans le fond du récipient, entraîne les flocons d'hydroxyde : un lavage des boues par un acide étendu, permettrait de récupérer la majeure partie du nickel employé.

Essai avec intervention de gaz carbonique

Par deux essais comparatifs, nous avons reconnu qu'il est inutile de compliquer le problème par intervention de CO^2 . Donc, à l'inverse de la catalyse par le fer, l'emploi du gaz carbonique dans la catalyse par le nickel n'est pas intéressant, la réduction du temps réalisée n'étant que de 10 %.

Essais de catalyse par le nickel métallique ajouté au sulfure sous forme de poudre

A un demi-litre de solution de sulfure, préparée toujours de la même façon, c'est-à-dire par dilution de 1 partie de SNa^2 à 3,9 % dans 9 parties d'eau acide de pH égal à 3, nous avons ajouté 10 grammes environ de poudre de nickel pure, lavée et dégraissée à la benzine, puis à l'alcool. Cet essai, agité en même temps qu'un essai-témoin, sans poudre de nickel, à l'aide d'un appareil à secousses (200 à la minute), nous a montré que le nickel en poudre catalyse la réaction d'oxydation. Nous avons, en effet, obtenu les résultats qui suivent (*tableau 22*) :

Les conditions étaient : température, 18° ; volume de solution en traitement, 500 cc. dans un flacon de 1 litre ; agitation horizontale du flacon couché.

(1) II^e partie, chapitre II.

TABLEAU 22

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0/0 de SNa_2 détruit transf. en $\text{S}^{\text{O}}\text{Na}_2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0/0 de SNa_2 détruit transf. en $\text{S}^{\text{O}}\text{Na}_2$
Témoin				en présence de poudre de Ni			
1855	0	0	0	1888	0	0	0
1856	0,15	6,7	53	1890	0,30	21,2	36
1857	0,30	10,5	50	1892	1	49,2	58
1858	1	22,8	75	1894	1,30	68,5	75
1859	1,45	34,8	60	1896	2	88,7	71
1860	4,30	70,2	93				

Là aussi, la présence de nickel abaisse la proportion de sulfure transformé en hyposulfite,

Un examen microscopique montre que la surface du métal reste nette et que sa dissolution est extrêmement faible (coloration très légère par la diméthylglyoxime).

Note. — Quelques essais effectués avec des sels de Cobalt ont montré que ce catalyseur était moins intéressant que le Nickel.

CHAPITRE III

CATALYSE PAR LES SELS DE MANGANÈSE

Différents sels de manganèse utilisés

Nous avons étudié l'action du sulfate, du nitrate et du chlorure manganeux. Comme pour les sels de nickel et de fer, nous avons fait deux séries d'essais en ajoutant le catalyseur, soit avant, soit après le sulfure à l'eau de dilution. Nous avons comparé ensuite l'action du meilleur de ces trois catalyseurs à celles du permanganate de potasse et du bioxyde de manganèse fraîchement précipité, pour une même dose de catalyseur.

Nous avons préparé les trois sels : sulfate, nitrate, chlorure, à partir d'une solution titrée de MnO^4K ; celle-ci en contenait 2 gr. 872 par litre, ce qui représente 1 milligramme de manganèse par centimètre cube. Après transformation du permanganate en sels de manganèse, le volume primitif des solutions a été dilué au 1/10 ; 1 cc. contenait donc 0 mlgr. 1 d'ions Mn^{++} .

Les trois solutions ont été ramenées au pH : 2. Nous avons étudié leur action de la façon suivante :

1) *Catalyseur ajouté avant SNa^2* à l'eau de dilution. A 425 cc. d'eau sulfurique de pH : 3, nous avons ajouté 25 cc. de solution de catalyseur (2 mlgr. 5 de Mn^{++}), puis 50 cc. de sulfure à 3 gr. 84 % (donc dilution de 1/10).

2) *Catalyseur ajouté après SNa^2* . A 425 cc. d'eau au $\text{pH} = 3$, nous avons ajouté 50 cc. de SNa^2 à 3,84 %, puis 25 cc. de solution du catalyseur.

Ces chiffres correspondent à une teneur de 5 milligrammes en Mn^{++} , et 384 mlgr. en SNa^2 , par litre. Le pH du mélange était de 2,6.

Les liqueurs étaient placées dans des flacons de 1.000 cc., qui étaient soumis à un mouvement de giration autour d'un axe horizontal (50 tours-minute).

L'atmosphère des flacons était renouvelée toutes les demi-heures par déplacement au moyen d'air pur. Température 20° C.

TABLEAU 23

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Proport. 0/0 du SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Sans catalyseur			
2261	0	0	0
2263	2,15	43,2	78
2265	5,45	65,8	78
2267	8,45	77,8	83

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Prop. 0/0 du SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Prop. 0/0 du SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
$(\text{No}^3)^2\text{Mn}$ avant SNa^2				$(\text{NO}^3)^2\text{Mn}$ après SNa^2			
2297	0	0	0	2304	0	0	0
2299	0,30	76,5	85	2306	0,30	73,5	78
2301	1	82,4	94	2308	1	83,4	90
2303	1,30	88,9	90	2310	1,30	88,9	88
SO^4Mn avant SNa^2				SO^4Mn après SNa^2			
2268	0	0	0	2276	0	0	0
2270	0,30	67	48	2278	0,30	66,7	60
2272	1	86	99	2280	1	86,3	108
2274	1,30	94,6	100	2289	1,30	94	107
Cl^2Mn avant SNa^2				Cl^2Mn après SNa^2			
2283	0	0	0	2290	0	0	0
2285	0,30	77,2	92	2292	0,30	75	85
2287	1	92,2	126	2294	1	88,4	116
2289	1,30	96,8	120	2296	1,30	96,2	120

Les différences d'action catalytique des trois sels sont peu marquées. Toutefois, le chlorure manganoux est légèrement supérieur aux autres. C'est en ajoutant ce catalyseur, avant le sulfure, à l'eau de dilution que l'on obtient les résultats les meilleurs. D'une façon générale pour les trois sels, l'addition du catalyseur avant le sulfure est plus favorable.

Nous choisirons donc le chlorure manganoux, de préférence aux deux autres. Cependant, ce sel donne le pourcentage le plus élevé de transformation du SNa^2 détruit en $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$: comme il dépasse la valeur 100 %, il y a formation de sulfite.

Essai par MnO^4K et MnO^2 fraîchement précipité. — Leur action a été comparée à celle du chlorure manganoux dont la solution était au $\text{pH} = 3$; de même, la solution de MnO^4K et celle tenant en suspension MnO^2 , avaient été ajustées à ce pH , afin que les conditions d'acidité de tous les essais soient identiques. Un même volume de liqueur contenant Cl^2Mn , ou MnO^4K , ou MnO^2 , possédait un même titre en Mn^{++} ; 0 mlgr. 1 par cc.

Nous avons fait les essais suivants :

I. — *Catalyseur : Cl^2Mn .* — A 425 cc. d'eau sulfurique de $\text{pH} = 3$, nous avons ajouté 25 cc. de solution de Cl^2Mn , puis 50 cc. de solution mère de Na^2S à 3,87 %.

II. — *Catalyseur MnO^2 .* — a) catalyseur avant SNa^2 . A 425 cc. d'eau de $\text{pH} = 3$, nous avons ajouté 25 cc. de solution tenant en suspension MnO^2 (précipité par H^2O^2 de MnO^4K), puis 50 cc. de sulfure.

b) catalyseur après SNa^2 , en changeant l'ordre d'addition de MnO^2 et de SNa^2 .

III. — *Catalyseur : MnO^4K .* — a) avant SNa^2 , de la même façon que pour MnO^2 .

b) après SNa^2 , en changeant l'ordre d'addition de MnO^4K et de SNa^2 .

Pour les 5 essais, un litre de solution contenait donc 5 mlgr. de Mn^{++} pour 387 mlgr. de SNa^2 . Les liqueurs étaient agitées de la même façon que les essais précédents ; température 20°C .

TABLEAU 24

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Proport. 0/0 de SNa ² détruit transf. en S ² O ³ Na ²
Cl ² Mn ajouté <i>avant</i> SNa ²			
2311	0	0	0
2313	0,30	56,4	100
2315	1	70,8	114
2317	1,30	77,5	110

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de SNa ² détruit transf. en S ² O ³ Na ²	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Prop. 0 0 de SNa ² détruit transf. en S ² O ³ Na ²
MnO ² <i>avant</i> SNa ²				MnO ² <i>après</i> SNa ²			
2318	0	0	0	2325	0	0	0
2320	0,30	69,6	69	2327	0,30	67	68
2322	1	80,6	69	2329	1	75,2	76
2324	1,30	81,7	72	2331	1,30	80,8	80
MnO ⁴ K <i>avant</i> SNa ²				MnO ⁴ K <i>après</i> SNa ²			
2332	0	0	0	2339	0	0	0
2334	0,30	62,3	92	2341	0,30	53,5	80
2336	1	72,8	126	2343	1	65,7	90
2338	1,30	79,1	126	2345	1,30	72,2	98

Ces composés oxygénés du manganèse sont donc un peu plus actifs que Cl^2Mn , à égalité de dose, et dans les mêmes conditions. Ils sont moins actifs que les sels agissant dans un milieu plus acide (essais précédents, tableau 23). Les différences étant peu importantes, nous utiliserons Cl^2Mn pour les études qui suivent.

Avec tous les composés du manganèse essayés, on observe les mêmes phénomènes de coloration des solutions : environ dix minutes après la dilution, elles prennent une teinte jaune-citron, qui se trouble peu après (précipitation de soufre) ; ce trouble disparaît presque complètement une demi-heure après son apparition. Le soufre doit donc se redissoudre dans le sulfure restant ou la soude d'oxydation, et donner de l'hyposulfite car, comme on le voit dans les tableaux, la proportion de sulfure transformé en $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ augmente. Dans certains cas, il y a même formation de sulfite (proportion de transformation supérieure à 100 %).

Nous poserons donc, en premier principe, que le « *manganèse est un catalyseur remarquable de transformation du sulfure et des polysulfures en hyposulfite et sulfite* », puisqu'il permet la redissolution du soufre précipité, ce que nous n'avions jamais observé jusqu'ici. Nous verrons par la suite (*voir action des mélanges de catalyseurs*) combien cette conclusion est importante.

Action de quantités croissantes de chlorure manganeux

Le pH de la solution de Cl^2Mn a été ajusté à 3, afin que l'addition de volumes quelconques de ce sel à l'eau de dilution, de pH égal aussi à 3, ne modifie pas celui-ci. Il était très important d'opérer de cette façon, car les résultats trouvés étant très complexes, ils ne pourront ainsi être attribués qu'à l'action du catalyseur seul.

Nous avons additionné l'eau sulfurique de quantités de Cl^2Mn égales à :

0	0,1	0,2	0,3	0,5	1	2	4	7	10	14
milligrammes de manganèse (à l'état de Cl^2Mn) pour										
1.000 cc. de solution contenant 392 milligrammes de SNa^2 .										

Les conditions étaient les mêmes pour tous les essais : température 20° ; dilution de 50 cc. de sulfure à 3,92 % dans 450 cc. d'eau sulfurique de $pH = 3$, contenant le cata-

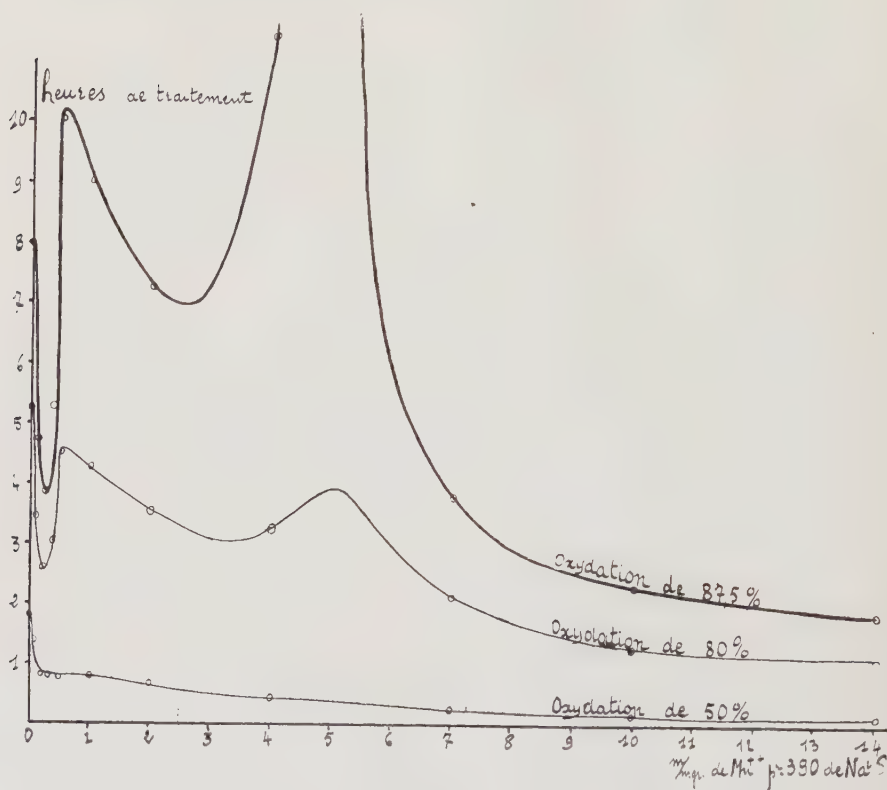


FIG. 15. — Action catalytique de quantités croissantes de chlorure manganoux

lyseur. Ces 500 cc. de solution placés dans un flacon d'un litre étaient agités par un mouvement de giration du flacon autour d'un axe horizontal, à la vitesse de 50 tours-minute. Enfin, l'atmosphère du flacon était renouvelée toutes les demi-heures, par déplacement d'air. Nous avons obtenu les résultats suivants (tableau 25 et figure 15) :

TABLEAU 25

Temps en heures	Sulfure oxydè 0/0	Prop. 0/0 du Sn^{2+} détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N° d'essais	Sulfure oxydè 0/0	Prop. 0/0 du Sn^{2+} détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N° d'essais	Sulfure oxydè 0/0	Prop. 0/0 du Sn^{2+} détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N° d'essais	Sulfure oxydè 0/0	Prop. 0/0 du Sn^{2+} détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N° d'essais	Sulfure oxydè 0/0	Prop. 0/0 du Sn^{2+} détruit transf. en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N° d'essais
Témoin \ oxydation transformation			1 heure \ 29,6 0 0 54 0 0			2 heures \ 52,5 0 0 60 0 0			5 heures \ 79,3 0 0 78 0 0			8 heures \ 87,8 0 0 90 0 0			
Mn : 0,1 mlgr.			Mn : 0,2			Mn : 0,3			Mn : 0,5			Mn : 1			
0	2479	0	2487	0	2497	0	2425	0	2425	0	2416	0	2416	0	2422
1	45,5	0	54,5	0	56	0	55,3	0	55,3	0	54,8	0	54,8	0	54,8
2	67	52	74,3	55	74,8	56	68,4	78	68,4	78	68,8	85	68,8	85	68,8
5	88,3	58	90,2	60	86,9	78	81,6	85	81,6	85	81,1	112	81,1	112	81,1
8	91,2	86	93	91	93	94	85,5	97	85,5	97	85,5	130	85,5	130	85,5
		90		94		100									
Mn : 2			Mn : 4			Mn : 7			Mn : 10			Mn : 14			
0	2434	0	2506	0	2515	0	2472	0	2472	0	2514	0	2514	0	2516
1	59,2	98	65,3	118	71	96	77,5	85	77,5	85	79,0	52	79,0	52	79,0
2	72,2	120	76,3	122	79,8	95	86,8	83	86,8	83	88,7	60	88,7	60	88,7
5	84,2	123	83	122	90,8	98	95,6	90	95,6	90					
8	88	126	85,6	124	93,4	100									

Sur deux axes de coordonnées, portons en abscisses le nombre de milligrammes de catalyseur ajouté ; en ordonnées, le temps, en heures, nécessaire à l'oxydation de 50, 80, 87,5 % du sulfure traité (ce dernier pourcentage est, comme nous l'avons dit, le terme final d'oxydation que nous nous proposons d'atteindre).

D'après les courbes ainsi obtenues (fig. 15), on voit que :

1° Les faibles comme les fortes quantités de manganèse détruisent rapidement 50 % du sulfure ; le temps décroît faiblement avec l'augmentation de catalyseur, en suivant une courbe légèrement sinueuse.

2° Cette sinuosité s'amplifie considérablement lorsqu'il s'agit de détruire 80 % du sulfure ; il faudra beaucoup plus de temps pour passer de 50 à 80 % que de 0 à 50 % d'oxydation. Peut-être le catalyseur subit-il un empoisonnement le rendant moins actif.

3° Si l'on passe de 80 à 87,5 %, les résultats obtenus varient considérablement avec la dose de catalyseur qui intervient : la courbe présente 3 minima et 2 maxima, correspondant respectivement à des teneurs de 0,2 2,5 14, 0,4 5 milligrammes de manganèse pour 392 de sulfure par litre. Les doses moyennes et les doses fortes donnent des résultats satisfaisants.

Si on examine, dans le tableau des résultats, les chiffres se rapportant à la transformation du sulfure en hyposulfite, on constate que, justement pour les doses faibles ou fortes, les chiffres sont inférieurs à 100, tandis que pour les doses moyennes, variant de 1 à 4 mmgr. de manganèse, ils dépassent cette valeur, ce qui indique la formation certaine de sulfite : dans ce cas, les polysulfures ayant disparu, l'oxydation se ralentit et, d'autre part, on sait que la formation de SO_3Na^2 et $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}^2$ retarde l'oxydation d'une solution de Na_2S (1).

En somme, le manganèse serait un excellent catalyseur mais, *dans certaines conditions*, son action est arrêtée par une sorte « d'auto-intoxication » qui annihile son effet. *Ce phénomène est dû à une transformation trop rapide des*

(1) Voir Mécanisme de l'oxydation.

polysulfures en hyposulfite et sulfite, de sorte que la solution devient de moins en moins oxydable : le catalyseur a donc lui-même provoqué cet arrêt, par suite de sa trop grande activité de début. Voici, par exemple, les résultats obtenus dans deux expériences supplémentaires, faites à 23°, toujours avec 5 milligrammes de manganèse, mais avec des eaux de dilution ayant respectivement le $pH = 3$ et le $pH = 2,5$:

Dans le premier essai, l'oxydation est de 81 % après deux heures, puis elle s'arrête brusquement pour être de 84 % après 5 heures, de 86,4 % après 8 heures. Dans ces conditions, « l'auto-intoxication » s'est produite : tous les polysulfures ont disparu, car le pourcentage de Na^2S transformé en $Na^2S^2O^3$ est égal à 114 % après une heure et garde cette valeur jusqu'à 8 heures de traitement. Dans le second essai ($pH = 2,5$), l'oxydation est de 77,2 % après une demi-heure, de 92,2 % après une heure : « l'auto-intoxication » n'a pas eu le temps de se produire avant la destruction totale du sulfure : la proportion de SNa^2 transformée en $S^2O^3Na^2$ est de 92 % seulement lorsque l'opération est terminée.

Par conséquent, pour avoir une catalyse intéressante, il faut opérer avec une eau de dilution aussi acide que le permet le non-dégagement de SH^2 .

Les résultats trouvés sont donc très complexes puisque, pour une même quantité de catalyseur, des variations faibles des conditions dans lesquelles il est placé le rendent plus ou moins actif. Ce fait peut expliquer les résultats si différents obtenus avec des quantités croissantes de manganèse, les conditions variant dans chaque cas et l'auto-intoxication pouvant alors se produire plus ou moins vite.

Conclusion. — Le manganèse, employé seul, n'est pas intéressant, car son emploi est trop délicat. Comme le fer et le nickel, il précipite à l'état d'hydroxyde lorsque tout le sulfure de sodium est oxydé.

CHAPITRE IV

CATALYSE AVEC UN MÉLANGE DE DEUX SELS MÉTALLIQUES

Catalyse par le mélange $\text{SO}_4\text{Ni} + \text{Cl}_2\text{Mn}$

L'idée d'employer le mélange de ces deux sels pour catalyser l'oxydation du sulfure repose sur les considérations suivantes :

Le nickel catalyse l'oxydation de Na_2S en $\text{NaOH} + \text{S}$; le soufre se combine au sulfure non oxydé, en donnant des polysulfures, qui ne sont pas totalement transformés en hyposulfite. Le nickel est donc un catalyseur médiocre de transformation des polysulfures en hyposulfite et c'est pourquoi il est aussi actif.

Le manganèse, au contraire, transforme intégralement les polysulfures en composés oxygénés de soufre et il ne travaille d'une façon rapide que si le milieu dans lequel il est placé contient constamment des polysulfures.

Par conséquent, si nous mélangeons nickel et manganèse, le premier va donner des polysulfures et rendra le second apte à travailler rapidement. Les résultats trouvés peuvent alors être très satisfaisants.

Un essai préliminaire nous a montré la justesse de cette conception. A une solution de sulfure préparée en diluant 100 cc. de SNa_2 à 3,9 0/00, dans 900 cc. d'eau sulfurique de $\text{pH} = 3$, nous avons ajouté 1 milligramme de nickel à l'état de sulfate et 2 milligrammes de manganèse à l'état de chlorure. Il y avait donc 3 milligrammes de métal catalyseur ; avec 3 mmgr. de nickel seul, l'oxydation de 87,5 % du sulfure a demandé 1 heure ; avec 3 mmgr. de manganèse seul, il a fallu 7 heures ; enfin, avec le mélange $1 \text{Ni}^{++} + 2 \text{Mn}^{++}$, l'oxydation a été totale en 30 minutes.

Le mélange $\text{Ni}^{++} + \text{Mn}^{++}$ se comporte donc comme un catalyseur d'activité supérieure à celle des constituants.

Cette activité peut varier avec les proportions relatives des deux métaux. Nous avons étudié l'action d'un mélange

des deux sels, dans lequel nous avons fait varier les quantités respectives des constituants, de telle façon que leur somme K soit toujours constante.

Dans une première série d'essais, nous avons choisi $K = 2$ milligrammes pour 390 de sulfure par litre. Dans une seconde, nous avons choisi $K = 0,4$.

Essais avec $Ni^{++} + Mn^{++} = 2$ mlgr. — Nous avons opéré à 20°. L'ordre d'addition des solutions de sulfure et de catalyseurs à l'eau de dilution a toujours été le même : solution de Cl^2Mn , solution de SNa^2 , solution de SO^4Ni (1). Par exemple, nous avons préparé un essai contenant 1 mlgr. de Mn^{++} et 1 mlgr. de Ni^{++} pour 390 de SNa^2 par litre, en ajoutant à 430 cc. environ d'eau de dilution (de $pH = 3$), 5 cc. de solution de Mn^{++} à 0,10 0/00, 50 cc. de SNa^2 à 3,90 0/00, 5 cc. de solution de Ni^{++} à 0,1 0/00, et complétant le volume à 500 cc. par de l'eau sulfurique de $pH = 3$.

Nous avons préparé 8 essais de cette façon, en faisant varier les proportions relatives du nickel et du manganèse des valeurs $Mn = 2$ et $Ni = 0$ à $Mn = 0$ et $Ni = 2$.

Nous avons agité les solutions comme précédemment.

TABLEAU 26
Essais : $Ni^{++} + Mn^{++} = 2$

Numéros d'essais	2522	2525	2528	2531	2534	2537	2540	2543	2546
Mn^{++} pour 390 de SNa^2	2	1,9	1,7	1,3	1	0,7	0,5	0,2	2
Ni^{++} pour 390 de SNa^2	0	0,1	0,3	0,7	1	1,3	1,5	1,8	2
Heures nécessaires pour détruire 87,5% du SNa^2	7	1,15	0,45	0,40	0,25	0,15	0,20	0,25	0,25

(1) On se souvient que dans la catalyse par le manganèse, Cl^2Mn ajouté *avant* SNa^2 à l'eau de dilution donne les résultats les meilleurs; de même SO^4Ni ajouté *après* donne une oxydation plus rapide : c'est pourquoi nous avons choisi cet ordre d'addition.

La courbe représentative ($Ni + Mn$, fig. 16) est constamment en-dessous de celle correspondant au catalyseur le plus actif, qui est le Nickel : « l'activation » produite par le

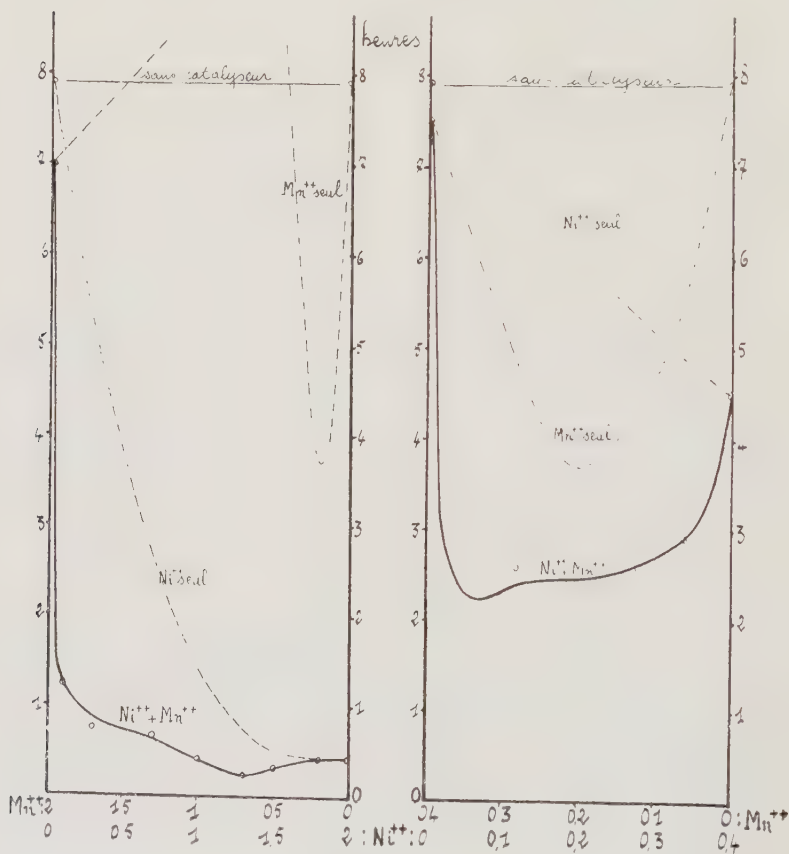


FIG. 16. — Catalyse par le mélange chlorure manganéux, sulfate de nickel

mélange des deux catalyseurs a donc toujours lieu. Elle accuse un minimum de temps pour les proportions 1,3 Ni^{++} et 0,7 Mn^{++} .

Pour chaque essai, les proportions de sulfure transformées en hyposulfite ne donnent pas d'indications utiles. Néanmoins, dans l'essai avec Mn seul (n° 2522), la propor-

tion de sulfure transformée en hyposulfite est de 126 % (formation d'hyposulfite et de *sulfites*) ; elle tombe à des valeurs comprises entre 55 et 85 % pour tous les autres essais (formation d'hyposulfite et de *polysulfures*). Ces chiffres sont un indice que, le premier essai mis à part, toutes les courbes sont peu incurvées ; donc l'oxydation est régulière.

Essais avec $\text{Ni}^{++} + \text{Mn}^{++} = 0,4$. — Dans les mêmes conditions, en faisant varier les proportions des catalyseurs de :

$\text{Mn}^{++} = 0,4$ et $\text{Ni}^{++} = 0$ à $\text{Mn}^{++} = 0$ et $\text{Ni}^{++} = 0,4$
nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 27

Essais : $\text{Ni}^{++} + \text{Mn}^{++} = 0,4$

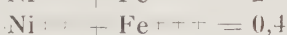
Numéros d'essais	2566	2547	2544	2551	2560	2563	2569
Mn^{++} pour 390 de SNa^2	0,4	0,34	0,28	0,2	0,12	0,06	0
Ni^{++} pour 390 de SNa^2	0	0,06	0,12	0,2	0,28	0,34	0,4
Heures nécessaires pour détruire 87,5 % du SNa^2	7,30	2	2,35	2,25	2,35	2,55	4,30

La courbe correspondante ($\text{Ni} + \text{Mn}$, fig. 16) indique aussi une activation produite par le mélange.

Donc, en général, le mélange des sels de nickel et de manganèse oxydera plus rapidement une solution de Na^2S , que chacun de ces sels, pris séparément, à égalité de dose.

Catalyse par le mélange $\text{SO}_4\text{Ni} : (\text{SO}_4)_3\text{Fe}^2$

Le fer ne réalise pas les mêmes résultats que le Manganèse ; il transforme moins rapidement les polysulfures en hyposulfite ou sulfite (1). Néanmoins, nous avons essayé le mélange $\text{Ni} + \text{Fe}$ pour les doses :



Nickel et fer étaient primitivement à l'état de sulfate.

Les conditions étaient les mêmes que pour les essais précédents : température 20° , eau acide de $\text{pH} = 3$, dilution $\frac{1}{10}$, ordre de dilution : fer, sulfure, nickel ; agitation par giration des flacons autour d'un axe horizontal (50 t-m).

Nous avons obtenu les valeurs mentionnées dans les tableaux 28 et 29.

TABLEAU 28
Essais : $\text{Ni}^{++} + \text{Fe}^{+++} = 2$

Numéros d'essais	2900	2991	2974	2982	2956
Ni^{++} pour 390 de SNa^2	2	1,5	1	0,5	0
Fe^{+++} pour 390 de SNa^2	0	0,5	1	1,5	2
Temps nécessaires à la destruction de 87,5 % du SNa^2	0,25	0,55	4,15	8,45	35

TABLEAU 29
Essais : $\text{Ni}^{++} + \text{Fe}^{+++} = 0,4$

Numéros d'essais	2984	3020	3013	3006	2999
Ni^{++} pour 390 de SNa^2	0,4	0,3	0,2	0,1	0
Fe^{+++} pour 390 de SNa^2	0	0,1	0,2	0,3	0,4
Temps nécessaires à la destruction de 87,5 % du SNa^2	4,30	9,30	20	28	40

(1) Se reporter à l'étude de la catalyse par les sels de fer, 2^e partie, chapitre I.

Sur la figure 17, la courbe $Ni + Fe = 2$ est située au-dessus de la courbe du meilleur des deux catalyseurs qui est le Nickel ; il ne se produit donc pas « d'activation ».

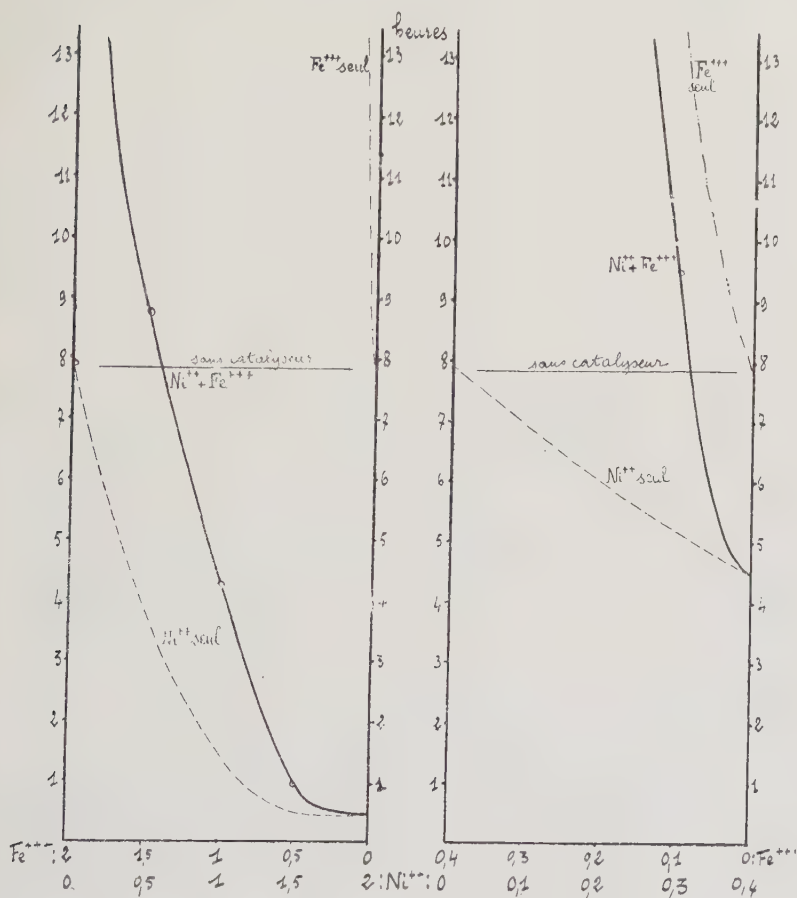


FIG. 17. — Catalyse par le mélange sulfate de nickel, sulfate ferrique

De même, la courbe $Ni + Fe = 0,4$ est au-dessus de celle du Nickel ; le mélange de ces deux catalyseurs n'est donc pas intéressant.

La présence du fer retarde donc l'action du Nickel.

Catalyse par le mélange $\text{Cl}^2\text{Mn} - (\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$

Les deux métaux travaillent également à la transformation des polysulfures, leur mélange ne doit pas donner de résultats satisfaisants.

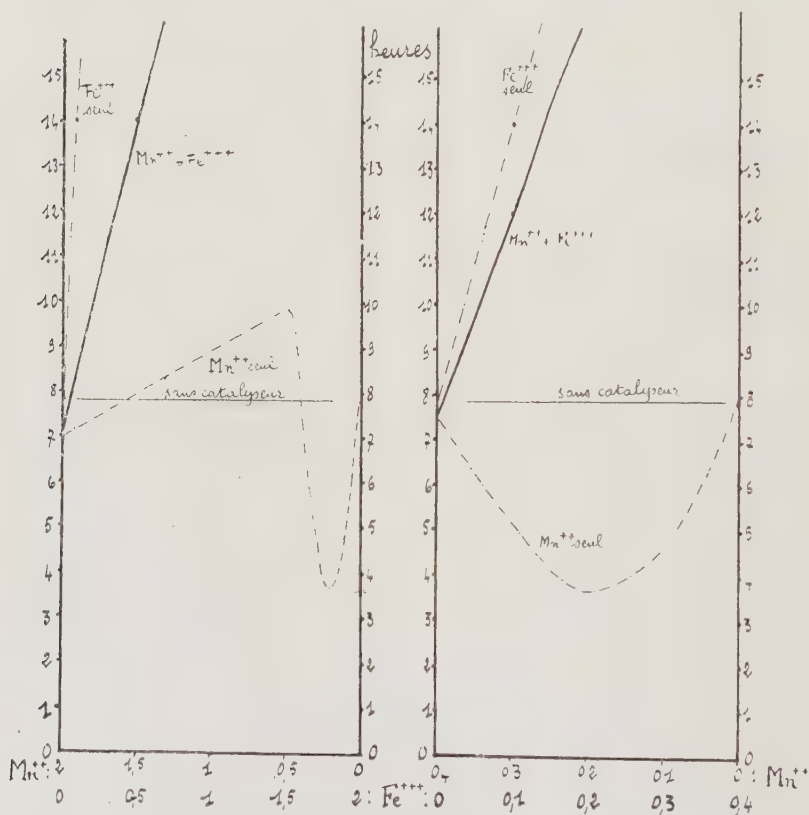


FIG. 18. — Catalyse par le mélange sulfate ferrique, chlorure manganeux

Nous avons effectué, dans les mêmes conditions que ci-dessus, deux expériences pour les valeurs :

$$\text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} = 2$$

$$\text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} = 0,4$$

L'ordre d'addition des solutions des catalyseurs et de sulfure à l'eau de dilution était le suivant : manganèse, fer, sulfure.

TABLEAU 30

Essais : $\text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} = 2$

Numéros d'essais	3002	3030	3035	3039	2956
Mn^{++} pour 390 de SNa^2	2	1,5	1	0,5	0
Fe^{+++} pour 390 de SNa^2	0	0,5	1	1,5	2
Heures nécessaires pour détruire 87,5 % de SNa^2	7	14	19	25	35

TABLEAU 31

Essais : $\text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} = 2$

Numéros d'essais	3060	3042	3048	3053	2999
Mn^{++} pour 390 de SNa^2	0,4	0,3	0,2	0,1	0
Fe^{+++} pour 390 de SNa^2	0	0,1	0,2	0,3	0,4
Heures nécessaires pour détruire 88,5 % de SNa^2	7,30	12	19	30	40

Les courbes correspondantes (figure 18) sont également au-dessus de celles du catalyseur seul, le plus actif (manganèse). Le mélange du fer et du manganèse n'est donc pas intéressant, ce qui était prévu.

CHAPITRE V

A) ACTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS

Dans notre étude sur la dilution simple, nous avons vu que les rayons ultra-violets permettaient une oxydation meilleure par l'air dissous.

Pour nous rendre compte des résultats possibles dans des conditions plus favorables, nous avons monté un dispositif permettant à la solution de couler en nappe mince sur une plaque de verre très légèrement inclinée dans le sens de sa longueur et exposée aux rayons U.-V. Ses dimensions étaient de 65×20 centimètres.

L'appareil était disposé ainsi (fig. 19) : un flacon A reçoit la solution à traiter. Par le robinet de réglage B, elle s'écoule sur la plaque P. Elle rencontre une baguette de verre C réglable, qui, placée parallèlement et légèrement au-dessus de la plaque, étend le liquide en nappe par suite de la formation d'une cloison liquide dans l'intervalle compris entre C et P.

Le liquide coule sur la plaque qu'il parcourt en 40-50 secondes. Pour l'empêcher de déborder sur les côtés, nous avons soudé, à l'aide de paraffine, des baguettes de verre bordant et limitant la plaque. A l'extrémité P', ces baguettes se rapprochent, obligeant le liquide à couler dans l'entonnoir D. La lampe à U.-V. (type Berlemont, 200 bougies) est à 30 cm. au-dessus du milieu de la plaque et elle l'éclaire entièrement.

En E se trouve, soudé au conduit F, un tube par lequel arrive un courant d'air provenant d'un gazomètre ; il donne une pression de 50 cm. d'eau. Celle-ci est nécessaire pour remonter automatiquement le liquide dans le flacon G. La solution qui se trouve dans l'entonnoir tend à descendre en E', mais l'air arrivant à une vitesse convenable coupe la

colonne liquide et s'appuie sur la pression donnée par la hauteur a pour remonter des fractions de liquide par F dans le flacon G. En même temps, le courant d'air renouvelle l'air dissous de la solution.

Nous ne faisons pas arriver le tube F dans le flacon A, car les parties de liquide oxydées se mélangeraient avec d'autres non traitées et passeraient à nouveau au détriment de

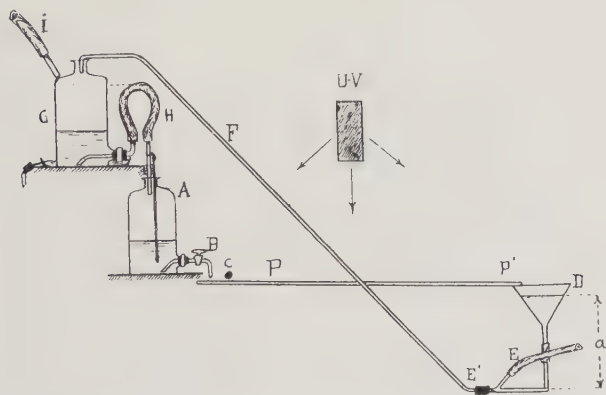


FIG. 19. — Appareil pour l'étude de l'action des rayons ultra-violet

portions moins oxydées. C'est pourquoi le tube F arrive dans le flacon G qui ne se vide par le siphon H (réglable pour que les prises d'essais n'arrêtent pas l'appareil) que lorsqu'il est plein, c'est-à-dire lorsque le flacon A est vide. A ce moment, la solution repasse dans A et s'écoule à nouveau toute entière ; chaque portion passe donc un même nombre de fois sur la plaque (à titre d'indication, avec ce dispositif, il fallait 6 heures pour une oxydation totale, alors qu'en supprimant le flacon G et envoyant le liquide directement dans A, il fallait 9 heures). Le réglage est facile car, lorsque le robinet B débite beaucoup, l'entonnoir se remplit, la pression donnée par la colonne a augmente, aussi la vitesse de remontée du liquide s'accroît. On atteint une limite : tout le liquide passe du flacon A dans le flacon G en 6-7 minutes. La température est maintenue constante

au moyen d'un courant d'eau froide arrivant par le tube L et qui arrose les parois du flacon G.

Les essais que nous avons effectués démontrent que les rayons ultra-violets ont une action très efficace lorsque la réaction d'oxydation est lente en lumière diffuse. Mais, plus l'oxydation est rapide (en présence de catalyseur), moins leur action est intéressante.

Un essai a été fait, en lumière diffuse, sans catalyseur ; un second, dans les mêmes conditions, mais avec action des U-V.

Dans un troisième essai, nous avons ajouté 1 mmgr. de nickel à l'état de sulfate, une fois la dilution du sulfure dans l'eau acide effectuée. Cet essai a été traité en lumière diffuse et un autre, similaire, soumis à l'action des U-V.

Un cinquième et sixième essai effectués, l'un en lumière diffuse, l'autre soumis aux U-V., contenaient 6 mlgr. de nickel à l'état de sulfate.

Les conditions communes aux six essais étaient : dilution de 100 cc. de SNa^2 à 3,8 0/00 en moyenne dans 900 cc. d'eau sulfurique de $\text{pH} = 3$, l'addition du catalyseur a été faite une fois la dilution du sulfure dans l'eau effectuée. Température : 18° . Durée de passage sur la plaque de toute la solution : 7 minutes.

TABEAU 32

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxyde 0 0	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxyde 0 0
Sans catalyseur lumière diffuse			Sans catalyseur ultra-violet		
2204	0	0	2195	0	0
2206	1	20,9	2197	1	34,6
2208	2	37,7	2199	2	77,3
2210	3	59,8	2201	2,30	93,4
			2203	3	98,3
1 mlgr. Ni ⁺ lumière diffuse			1 mlgr. Ni ⁺⁺ ultra-violet		
2216	0	0	2211	0	0
2218	0,45	37,2	2213	0,45	47,3
2220	1,30	85	2215	1,30	99
6 mlgr. Ni ⁺⁺ lumière diffuse			6 mlgr. Ni ⁺⁺ ultra-violet		
2221	0	0	2226	0	0
2223	0,30	75,8	2228	0,30	79
2225	0,45	93	2230	0,45	96,5

L'action des rayons ultra-violet sur l'oxydation du sulfure de sodium est donc d'autant moins efficace que la réaction est plus rapide, ce qui est normal, car la durée d'exposition est plus courte.

Ce qui rend toutefois leur action intéressante, c'est que

l'acide sulfhydrique qui pourrait se dégager des solutions est presque immédiatement détruit. Dans l'essai sans catalyseur et sans U-V., on constate une odeur très nette de SH^2 par suite de l'exposition de la nappe de sulfure au gaz carbonique de l'air. Lorsque l'on fait fonctionner la lampe à vapeur de mercure, cette odeur n'est plus perceptible et un papier imbibé d'acétate de plomb ne noircit pas.

Cette constatation nous a incité à augmenter l'oxydation, en diluant le sulfure dans une eau plus acide. Nous avons dilué le sulfure dans une eau sulfurique de $\text{pH} = 2,5$. Sans U-V., l'odeur est très accusée mais, par leur action, elle est, sinon supprimée totalement, du moins très atténuée : un papier à l'acétate de plomb disposé à 10 cm. de la nappe liquide et à 20 cm. de la lampe, noircit très nettement, tandis qu'un autre, placé à 30 cm. de la nappe et à 20 cm. de la lampe, ne noircit pas. L'oxydation est totale en 1 h. $\frac{3}{4}$ (99 %) au lieu de 3 heures avec une eau de $\text{pH} = 3$; en présence de 1 mmgr. de nickel à l'état de sulfate, il faudrait 40 minutes, au lieu de 70 avec l'eau de $\text{pH} = 3$.

En général, lorsque la lampe fonctionne, l'odeur avoisinante est celle de l'ozone. Lorsqu'elle ne fonctionne pas, l'odeur est celle du gaz sulfhydrique, mais elle est d'autant moins prononcée qu'il y a davantage de catalyseur dans la solution : ainsi, avec 6 mmgr. de Ni, l'odeur est peu perceptible et un papier à l'acétate de plomb ne brunit pas : SH^2 dégagé par CO^2 de l'air est donc détruit instantanément par la présence de nickel, fait que nous avons déjà constaté.

En employant le fer comme catalyseur, l'action des U.-V. est également faible. C'est ainsi qu'en ajoutant à 900 cc. d'eau sulfurique de $\text{pH} = 3$, contenant 15 mlgr. de fer à l'état de sulfate, 100 cc. de sulfure de sodium de titre égal à 3,57 %, les résultats ont été les suivants (la température était de 18°) :

TABLEAU 33

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0
15 m/mgr. de Fe+++ (SO ⁴) lumière diffuse			15 m/mgr. de Fe+++ (SO ⁴) ultra-violets		
2210	0	0	2217	0	0
2212	0,45	31,6	2219	0,45	38,3
2214	1,30	48,5	2221	1,30	62,7
2216	3	79,6	2223	3	85,2

De cette étude, il résulte que les rayons ultra-violets n'activent pas considérablement l'oxydation du sulfure de sodium. Mais ils agissent d'une manière effective sur l'hydrogène sulfuré gazeux.

B) ACTION DU CHLORE SUR L'OXYDATION DU SULFURE DE SODIUM

Nous avons recherché si l'action du chlore sur le sulfure pouvait déterminer une catalyse favorable à l'oxydation. Nous l'avons utilisé de trois façons différentes :

- 1° mélangé à l'air d'oxydation ;
- 2° additionné à la solution sous la forme d'eau de chlore ;
- 3° ajouté au sulfure sous la forme d'eau de Javel.

En aucun cas, les résultats trouvés n'ont été satisfaisants.
De l'étude que nous avons effectuée, il résulte que le

chlore ne réagit pas simplement sur le sulfure d'après la réaction :



car nous avons trouvé que, pour une quantité donnée de chlore, 50 % seulement de la quantité théorique de sulfure, calculée d'après cette réaction, disparaissait. La moitié du chlore a donc réagi, soit avec la soude, soit avec les composés du soufre provenant de l'oxydation (nous avons trouvé, en effet, une augmentation de la teneur en hypofite) (1).

Son action est même tout à fait nuisible à une oxydation ultérieure par l'air du sulfure restant ; si nous comparons deux essais, dont l'un a été additionné d'eau de Javel, l'autre servant de témoin, nous constaterons que le premier est nettement en retard sur le second.

Voici, à titre d'exemple, deux essais-type. Les conditions étaient les suivantes :

a) *essai témoin* : dilution de 50 cc. de SNa^2 à 3,99 % dans 450 cc. d'eau de dilution ajustée au $\text{pH} = 3$ par SO^+H_2 .

b) *essai au chlore* : dilution de 50 cc. de SNa^2 à 3,82 % dans 440 cc. d'eau de dilution de $\text{pH} = 3$, additionnée de 10 cc. d'eau de Javel préalablement étendue au 1/10 : cette quantité pouvait détruire 12 % du sulfure traité, en calculant d'après la réaction citée.

La température était de 18°. Les solutions étaient placées dans des flacons de 1.000 cc. soumis à une agitation, en position couchée, de 140 secousses à la minute. L'atmosphère du flacon était renouvelée toutes les demi-heures, par déplacement au moyen d'air pur.

(1) Preuve de cette action : en versant lentement un volume déterminé d'eau de Javel dans une quantité connue de solution de sulfure de sodium, on obtient une destruction de Na^2S plus élevée qu'en versant le sulfure dans l'eau de Javel ; dans ce dernier cas, en effet, les premières portions de sulfure se trouvent en excès par rapport au chlore ; celui-ci peut agir plus énergiquement sur la soude et le soufre formés.

TABLEAU 34

N° d'essais	Temps en heures	Titre de la sol. oxydée	Sulfure oxydé 0/0	Proport. 0/0 du SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Titre de la sol. oxydée	Sulfure oxydé 0/0	Proport. 0/0 du SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Essai témoin					Essai additionné de 10 cc de Javel				
1923	0	0,399	0		1958	0	0 382	0	
1925	1	0,337	15,5	39	1962	1	0,312	18,1	43
1927	2	0,285	28,5	61	1964	2	0,298	22	69
1929	3	0,246	38,4	70	1965	3	0,279	27	76
1931	5,15	0,188	52,8	80	1966	5,15	0,237	38	87
1933	7,45	0,129	67,7	90	1967	7,45	0,202	47	92

Bien que l'eau de Javel détruise instantanément une certaine quantité de sulfure, l'oxydation de l'essai ainsi traité est inférieure à celle de l'essai témoin.

Dans un autre essai, en ajoutant de l'eau de chlore en quantité telle que la moitié du sulfure devrait être détruite, nous avons constaté un arrêt complet de l'oxydation à 65 % pendant les 8 heures de traitement de SNa^2 .

Donc, à faible comme à forte dose, l'addition de chlore est à rejeter, si l'on se propose de réaliser une oxydation ultérieure des solutions de sulfure par l'air.

QUATRIÈME PARTIE

Oxydation de solutions concentrées

Jusqu'ici, nous avons étudié l'oxydation de solutions contenant 0,390 ‰ de sulfure de sodium. En dernier lieu, nous avons porté la teneur en Na^2S à 9,38 ‰. Pour cela, nous avons toujours opéré de la même façon : *en diluant au 1/5 au moment de l'étude, une solution à 46,90 ‰* avec de l'eau plus ou moins acide. Le volume de solution traité étant ordinairement de 500 cc., nous avons donc dilué 100 cc. de solution-mère dans 400 cc. d'eau.

La solution à 46,9 ‰ a été conservée sous atmosphère d'azote : un titrage en fin d'étude, a montré qu'elle n'avait pas subi d'oxydation.

Les 500 cc. de solutions à oxyder ont été soumis à une agitation énergique. Mais nous ne pouvions les placer dans des flacons bouchés comme nous le faisons pour les solutions diluées, car la quantité de sulfure à détruire étant importante, il était nécessaire de renouveler constamment l'atmosphère en contact avec le liquide ; pour la teneur en sulfure que nous avons employée, il fallait en effet 3 litres 36 d'air pour obtenir l'oxydation totale.

Pour réaliser cette condition, nous avons utilisé des flacons à trois tubulures (fig. 20) : celle du milieu servait au remplissage et à la fixation du flacon sur le châssis d'agitation. Par la tubulure inférieure pénétrait un tube de verre relié par un tube lâche en caoutchouc à une canalisation, placée au-dessus de l'appareil et branchée sur un gazomètre ; l'air envoyé par celui-ci arrivait ainsi au fond du flacon. La tubulure supérieure était munie d'un tube recourbé, de fort diamètre, pour que l'air puisse sortir sans entraîner de liquide, projeté en tous sens par l'agitation. Le châssis,

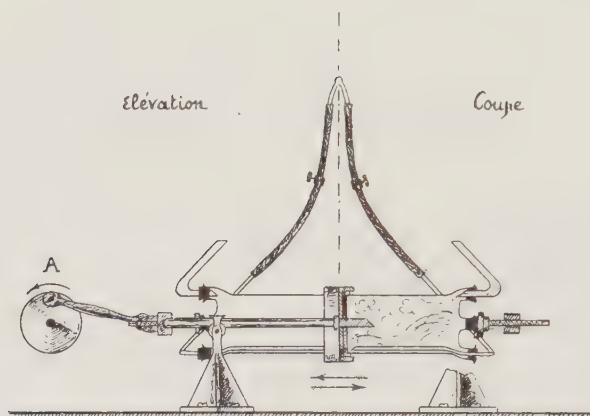


FIG. 20. — Appareil pour l'étude de l'oxydation de solutions concentrées de sulfure de sodium

animé d'un rapide mouvement de va-et-vient (140 tours du volant par minute), pouvait agiter quatre essais : leur température était celle de l'air ambiant, augmentée de 1 à 2° en général, par suite de la chaleur de réaction.

Le débit d'air dans les flacons était réglé une fois pour toutes par des pinces à vis placées sur les tubes de caoutchouc ; il était de 10 litres-heure par flacon.

L'agitation violente de la solution permet d'obtenir une vitesse d'oxydation rapide. C'est ainsi qu'un essai contenant 3 gr. 8 de Na_2S dans 1.000 cc. d'eau, avec 2 mlgr. d'ions Ni, après 1 heure 30 de traitement, était oxydé de 78 0/0. Un essai antérieur, effectué avec l'appareil à barbotage d'air, contenant 3 gr. 9 de Na_2S et 4 mlgr. d'ions Ni était oxydé de 12 0/0 après 1 h. 30. Après 8 heures, l'oxydation était de 45 % dans ce dernier essai, tandis que dans l'autre, elle avait atteint 100 % depuis 4 heures. Cette comparaison montre encore une fois l'insuffisance de l'agitation produite par le simple passage de bulles d'air à travers une solution.

Nous nous sommes borné à étudier :

- 1° l'action de l'acidité de l'eau de dilution ;
- 2° l'action catalytique du sulfate de nickel, dans différentes conditions ;

- 3° l'action catalytique du chlorure manganoux ;
 4° l'action catalytique du mélange $\text{SO}^4\text{Ni} + \text{Cl}^2\text{Mn}$.

Nous avons enfin complété cette étude par l'oxydation au moyen d'oxygène pur, cela de deux façons :

- 1° en agitant mécaniquement la solution à l'aide de l'appareil schématisé par la fig. 20 ;
 2° en faisant traverser la solution par un jet fin et très violent d'oxygène comprimé.

1) Action de l'acidité de l'eau de dilution

Les pH acides des eaux de dilution compris entre 7 et 2, n'ont pratiquement pas d'influence, car la quantité d'acide ajoutée est trop faible vis-à-vis de celle du sulfure ; aussi avons-nous étudié l'action d'eaux de dilution contenant jusqu'à 7 gr. 36 ‰ d'acide sulfurique. Cette teneur correspond à une quantité d'acide telle qu'elle décompose en SH^2 la moitié de Na^2S mis en réaction, cela pour la dilution employée (400 cc. d'eau acide pour 100 cc. de sulfure de sodium à 46,9 ‰). Comme nous l'avons constaté, il y a formation de sulfhydrate, sans dégagement immédiat de SH^2 . Avec une quantité d'acide supérieure à 7,36 ‰, il y a dégagement au moment du mélange.

Nous avons effectué sept essais en diluant une partie de sulfure à 46,9 ‰, dans 4 parties d'eaux acides contenant respectivement :

0	1,5	2,45	3,5	4,08	6	7,36 ‰
---	-----	------	-----	------	---	--------

en acide sulfurique, ce qui correspondait, par rapport à la normalité de cet acide, à des solutions :

0	$\frac{\text{N}}{32,6}$	$\frac{\text{N}}{20}$	$\frac{\text{N}}{14}$	$\frac{\text{N}}{12}$	$\frac{\text{N}}{8,2}$	$\frac{\text{N}}{6,66}$
---	-------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	------------------------	-------------------------

décomposant respectivement en SH^2 :

0	10,2	16,7	23,8	27,7	40,7	50 0/0
---	------	------	------	------	------	--------

du sulfure mis en réaction.

La température était de 20°. Nous avons obtenu les résultats suivants (tableau 35 et figure 21).

TABLEAU 35

Titre initial de la solution : $\frac{46,9}{5} = 9,38$ 0/00 en Na_2S

N° d'essais	Temps en heures	Titre de la solut. oxydée	Sulfure oxydé 0 0	Proport. 0 0 du SNa_2 détruit transf. en $\text{S}^{\text{O}}\text{Na}_2$	N° d'essais	Temps en heures	Titre de la solut. oxydée	Sulfure oxydé 0 0	Proport. 0 0 du SNa_2 détruit transf. en $\text{S}^{\text{O}}\text{Na}_2$
Eau de dilution : 0 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$					Eau de dilution : 1,5 0/00 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$				
3158	1,30	8,63	8	67	3185	1	8,60	8,4	138
3160	4,30	6,38	32	160	3187	5	5,11	45,5	148
3162	7,45	4,36	53,5	150	3189	8	3,7	60,6	148
Eau de dilution : 2,45 0/00 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$					Eau de dilution : 3,5 0,00 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$				
3164	1,30	8,26	12	89	3191	1	8,42	10,2	87
3166	4,30	5,16	45	138	3193	5	4,53	51,7	140
3168	7,45	3,47	63	143	3195	8	3,07	67,3	140
Eau de dilution : 4,08 0/00 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$					Eau de dilution : 6 0/00 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$				
3170	1,30	8,40	10,5	80	3197	1	8,93	4,8	62
3172	4,30	5,72	39	142	3199	5	7,60	19	56
3174	7,45	4,83	48,5	138	3201	8	6,44	31,4	74
Eau de dilution : 7,36 0.00 de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$									
3176	1,30	9,15	2,5	0					
3178	4,30	8,59	7,9	0					
3180	7,45	7,27	22,5	34					

Sur deux axes de coordonnées portons, en abscisses, les quantités d'acide sulfurique contenues dans un litre d'eau de dilution ; en ordonnées, la proportion % de sulfure oxydé. Pour chaque essai, marquons par un point les pour-

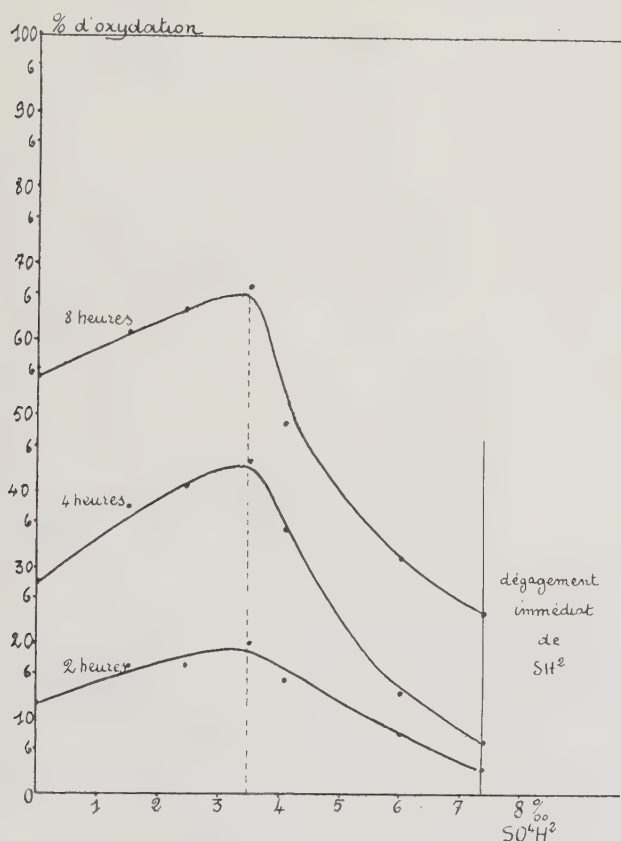


FIG. 21. — Action de l'acidité de l'eau de dilution

centages d'oxydation obtenus après 2, 4, 8 heures de traitement. Nous obtenons les courbes de la figure 21 ci-contre. Elles présentent un maximum pour une proportion de 3,5 % d'acide sulfurique, ce qui correspond à une décomposition en SH₂ de près de 25 % du sulfure traité.

On peut expliquer ainsi les résultats trouvés :

1° de 0 à 3,5 ‰ d'acide sulfurique, SH^2 libéré est en assez faible quantité pour être rapidement oxydé *et donner des polysulfures* : il y a augmentation de la vitesse d'oxydation.

2° De 3,5 à 7,36 ‰, il ne peut être oxydé complètement : une partie donne du sulfhydrate, ce qui diminue la vitesse d'oxydation (on sait que SHNa est moins oxydable que SNa^2).

A l'appui de cette hypothèse, on constate que la quantité de SH^2 entraînée par l'air d'oxydation est nulle lorsque la quantité de SO^+H^2 ajoutée est comprise entre 0 et 3,5 ‰. Elle devient de plus en plus grande à partir de cette teneur jusqu'à la valeur 7,36 ‰, où il y a dégagement immédiat.

On a trouvé par exemple :

SO^+H^2 0/00 d'eau	3,5	4,08	6	7,36
SNa^2 disparu, par entraînement de SH^2 après 8 heures de traitement	0	0,5 0/0	4,2 0 0	10,5 0/0

L'action de l'acide sulfurique n'est donc nettement favorable qu'à la dose voisine de 3,5 0/00.

Proportion de soufre transformé en hyposulfite et sulfite.

— Les chiffres trouvés indiquent presque toujours la formation de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ et de SO^3Na^2 , ce qui implique la disparition instantanée des polysulfures provenant de l'oxydation de SH^2 d'hydrolyse. Malgré cela, la vitesse d'oxydation de la solution n'est pas considérablement diminuée, comme c'était le cas général pour les solutions diluées.

2) Action catalytique du sulfate de nickel

La concentration de la solution de catalyseur employée était de 0,5 ‰ en Ni^{++} .

Influence de l'acidité de l'eau de dilution. — La dose de catalyseur était constante pour tous les essais : 5 cc. de solution de SO^+Ni pour 500 cc. de solution, soit 5 mmgr.

de Ni^{++} pour 9.380 de SNa^2 contenus dans un litre. Les solutions étaient toutes préparées de la même façon : à 390 cc. d'eau environ, nous ajoutons 100 cc. de Na^2S à

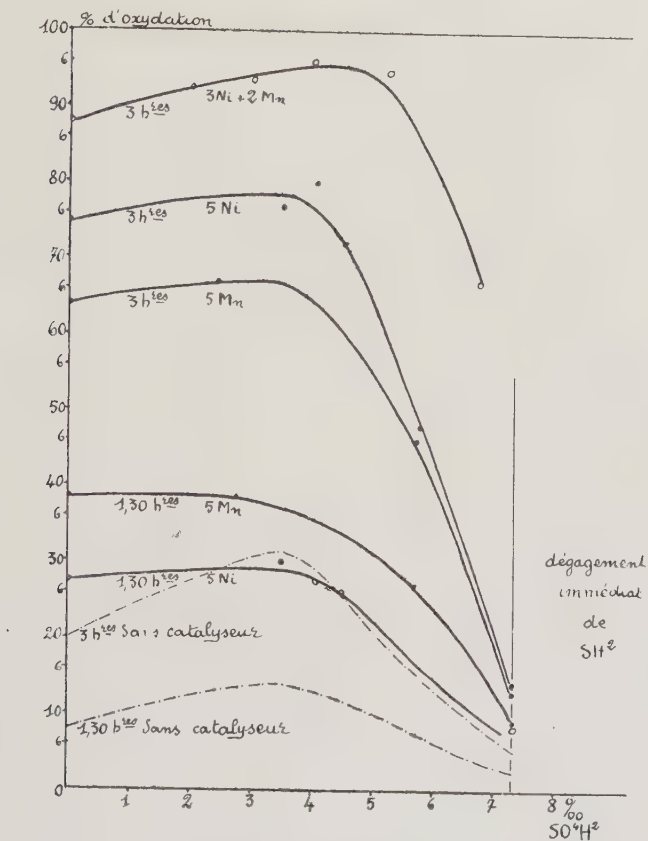


FIG. 22. — Catalyse par le sulfate de nickel, le chlorure manganoux, et leur mélange

46,9 %, puis 5 cc. de la solution de catalyseur et nous complétons à 500 cc. avec l'eau étudiée.

La température était de 20° , le débit d'air et l'agitation comme pour les essais précédents.

L'acidité des eaux de dilution était respectivement de :

0 3,5 4,08 4,5 5,7 7,36 %

en SO^4H^2 , ce qui correspondait à des solutions :

N	N	N	N	N
14	12	10,9	8,6	6,66

TABLEAU 36

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Proport. 0/0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0/0	Proport. 0/0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Eau de dilution : 0 de SO^4H^2				Eau de dilution : 3,5 0/00 de SO^4H^2			
3203	0,45	8,8	40	3210	0,45	11	65
3205	4	91,3	113	3212	1,30	30,1	88
3207	7	98,2	117	3214	2,45	69	102
				3216	4,30	96,8	115
Eau de dilution : 4,08 0/00 de SO^4H^2				Eau de dilution : 4,5 0/00 de SO^4H^2			
3239	1,30	27,3	84	3218	0,45	6,7	80
3241	2,45	73,3	104	3220	4	91,2	120
				3222	6,30	100	122
Eau de dilution : 5,7 0/00 de SO^4H^2				Eau de dilution : 7,36 0/00 de SO^4H^2			
3243	1,30	9,6	74	3225	0,45	4,4	0
3245	2,45	42	80	3227	4	18,1	39
				3229	7	45,8	63

Comme nous l'avons fait précédemment, graduons deux axes de coordonnées en quantités d'acide ajoutées et en % d'oxydation. Reportons sur cette figure les résultats obtenus après 1 h. 30 et 3 heures de traitement, dans chaque

cas (courbes 5 Ni, fig. 22). Nous obtenons des courbes de même allure que celles correspondant aux essais sans catalyseur (courbes pointillées, tirées du tableau 36).

L'action favorable de l'acidité est presque nulle ; par contre, à partir de 4 parties d'acide sulfurique pour 1.000 d'eau de dilution, l'effet nuisible est très accentué.

Cette teneur correspond à une décomposition en SH^2 de 27 % du sulfure traité. Comme pour les essais sans catalyseur, à partir de cette valeur, on trouve SH^2 entraîné dans l'air ayant traversé les solutions.

Action de quantités croissantes de catalyseur pour une acidité donnée

L'eau de dilution contenait 3,84 ‰ de SO^4H^2 . Nous avons préparé les solutions de sulfure en ajoutant le catalyseur une fois le sulfure dilué dans l'eau acide. Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour les essais précédents, sauf pour la température qui était de 22°C.

TABLEAU 37

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proport. 0/0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proport. 0/0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$
Ni++ : 0 pour 9380 de SNa^2				Ni++ : 0,5 pour 9380 de SNa^2			
3247	2	19	112	3252	1,30	19,4	119
3249	3,15	31,4	113	3254	3,15	42	127
Ni++ : 2,5 pour 9380 de SNa^2				Ni++ : 10 pour 9380 de SNa^2			
3256	1,30	23,3	91	3260	1	30	94
3258	3,15	61,6	109	3262	2,20	80	104
				3264	3,15	97	104

Comme pour les solutions diluées de sulfure, l'oxydation est d'autant plus rapide que le nickel est en plus grande quantité ; elle tend également vers une limite de vitesse pour les doses fortes de catalyseur.

Phénomènes colorés. — Pour des teneurs en Ni supérieures à 4 mlgr. par litre de sulfure, la coloration de la solution de sulfure évolue toujours de la même façon : au moment de l'addition de la solution de SO^4Ni , il y a formation d'un précipité noir de NiS ; il se dissout immédiatement dans le sulfure et lui communique une teinte brune. Après une demi-heure d'agitation, la liqueur se décolore lentement puis vire au jaune : c'est pendant cette période que l'oxydation est la plus active ; on passe de 20 à 80 % d'oxydation. A ce moment, la solution noircit par suite de la précipitation de NiS , son solvant étant détruit. Il y a, en même temps, précipitation de soufre contre les parois des flacons, mais non dans la solution, le sulfite absorbant sans doute celui qui se forme, pour donner de l'hyposulfite (le soufre collé aux parois présentant une faible surface de contact, n'est dissous qu'après quelques heures).

Par repos prolongé de la solution oxydée, le NiS qui se dépose au fond des récipients blanchit peu à peu, car, au contact de la soude, il se transforme en hydroxyde.

3) Catalyse par le chlorure manganeux

La solution du catalyseur contenait 0,5 % de manganèse.

Catalyse par des quantités croissantes de manganèse. — L'acidité de l'eau de dilution était la même pour tous les essais : 3,84 % de SO^4H^2 . La solution à traiter était préparée en ajoutant le catalyseur avant le sulfure, à l'eau de dilution.

Concentration en Na^2S : 9,38 % ; température des essais : 20°. Conditions comme ci-dessus.

TABLEAU 38

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0,0	Proport. 0/0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0,0	Proport. 0/0 de SNa^2 détruit transf. en $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$
Mn++ : 0				Mn++ : 0,5 pour 9380 de Na^2S			
3270	1,30	14	85	3273	2,15	52,2	163
3271	3	29,5	141	3275	5	79,2	139
3272	8,30	64	140	3277	7	91	130
				3279	8,15	93	133
Mn++ : 2,5 pour 9380 de Na^2S				Mn++ : 5 pour 9380 de Na^2S			
3280	2,15	54,9	159	3287	2,15	51,8	158
3282	5	86,9	139	3289	5	80,5	135
3284	7	93	139	3291	7	91,2	133
3286	8,15	96,4	141	3293	8,15	95,2	138
Mn++ : 10 pour 9380 de Na^2S							
3295	2,15	53,2	163				
3297	4,15	83,2	134				
3299	5	89,5	135				
3301	7	95,5	131				
3303	8,15	97,8	138				

Les faibles doses de manganèse (par ex. : 0,5 pour 9.380 de Na_2S), catalysent donc presque aussi bien l'oxydation que des doses 20 fois plus fortes (10 pour 9.380).

On se rappelle que, pour des solutions diluées de sulfure, ce catalyseur donnait des résultats très curieux. On voit qu'en solution de sulfure plus concentrée, il agit également d'une façon imprévue.

Comparé au nickel, il transforme davantage le sulfure en sulfite. Enfin, l'action des doses de manganèse comprises entre 0,5 et 10 milligrammes, équivaldrait à celle de 4 milligrammes de nickel environ, pour les trois premières heures de traitement (70 % d'oxydation environ). Pour les suivantes, il serait moins actif, les courbes d'oxydation s'incurvant d'une façon très prononcée (1) alors que celles correspondant au nickel le sont beaucoup moins.

Il n'y a pas de phénomènes colorés bien particuliers.

Action de l'acidité sur la catalyse par une quantité donnée de manganèse

(5 mmgr. pour 9.380 de Na_2S par litre)

Dans les mêmes conditions que les essais catalysés par le sulfate de nickel, nous avons trouvé les résultats suivants (*tableau 39 et figure 23*) :

(1) Il se produit peut-être le phénomène « d'auto-intoxication », constaté dans l'étude de l'oxydation des solutions diluées.

TABLEAU 39

N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proport. 0 0 de SNa^2 transformé en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$	N° d'essais	Temps en heures	Sulfure oxydé 0 0	Proport. 0 0 du SNa^2 transformé en $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$
Eau de dilution : 0 de SO^4H^2				Eau de dilution : 2,45 0/00 de SO^4H^2			
3305	1,30	38,5	156	3311	1,30	38,5	161
3307	5	86,8	155	3313	5	93,2	146
3309	8,15	93	147	3315	8,15	99,5	140
Eau de dilution : 5,7 0/00 de SO^4H^2				Eau de dilution : 7,36 0/00 de SO^4H^2			
3317	1,30	27,3	104	3324	1,30	7,5	0
3319	5	62,5	102	3326	5	20,3	35
3321	8,15	91,2	103	3328	8,15	38,2	65

En reportant sur la figure 22 l'oxydation obtenue après 1 h. 30 et 3 heures de traitement dans chaque cas, on obtient les courbes marquées : 5 Mn. Elles montrent, comme pour la catalyse par le nickel, que l'action d'un acide sur le sulfure, au moment du traitement, est la plupart du temps défavorable.

Le manganèse précipite en fin d'oxydation à l'état de MnS qui s'oxyde lentement.

4) Catalyse par le mélange $\text{SO}^4\text{Ni} + \text{Cl}^2\text{Mn}$

Les essais ont été effectués en ajoutant les solutions les unes aux autres dans l'ordre suivant : à l'eau de dilution, la solution de Cl^2Mn , puis celle de Na^2S , enfin celle de SO^4Ni .

Catalyse par le mélange Mn + Ni = 5

Nous avons fait varier les proportions relatives de Nickel et de Manganèse des valeurs :

$\text{Ni}^{++} = 0$ et $\text{Mn}^{++} = 5$ à $\text{Ni}^{++} = 5$ et $\text{Mn}^{++} = 0$

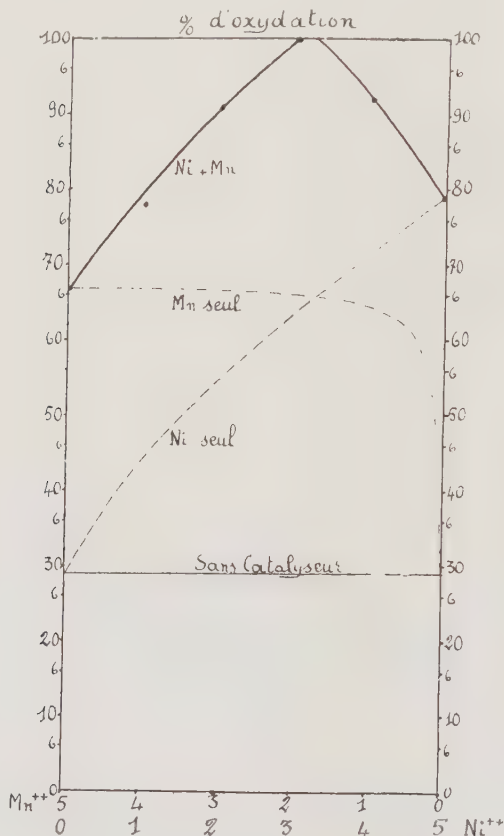


FIG. 23. — Catalyse par le mélange chlorure manganoux, sulfate de nickel (résultats au bout de 3 heures)

L'eau de dilution employée contenait 3 gr. 89 0/00 d'acide sulfurique. La température était de 23-24° et les conditions identiques à celles des essais précédents.

Nous mentionnons simplement les résultats obtenus après 3 heures de traitement, avec une solution à 9,38 0/00 en Na^2S .

TABLEAU 40

Numéros d'essais	3330	3336	3343	3350	3357	3361
Nn^{++} pour 9380 de Na^2S	5	4	3	2	1	0
Ni^{++} pour 9380 de Na^2S	0	1	2	3	4	5
Sulfure oxydé 0/0	67	78	91	100	92	79

Les courbes fig. 23 montrent l'avantage de l'emploi du mélange sur l'emploi d'un seul métal comme catalyseur. Le maximum d'action a lieu pour un mélange de 2 milligrammes de Mn^{++} et 3 de Ni^{++} . Dans tous les cas, NiS et MnS précipitent en fin de réaction et se transforment lentement en oxydes hydratés.

Influence de l'acidité de l'eau de dilution

Nous avons utilisé comme mélange catalyseur la proportion de 3 Ni^{++} + 2 Mn^{++} pour 9.380 de Na^2S par litre de solution, ce qui correspond au résultat maximum trouvé précédemment.

La température était de 20°.

L'oxydation a été arrêtée après 3 heures de traitement.

TABLEAU 41

Numéros d'essais	3392	3366	3394	3396	3398	3400
SO^1H^2 0/00 d'eau de dilution	0	2	3	4	5	6,75
Sulfure oxydé 0/0	88	92,8	93,8	96	94,6	67

Nous avons reporté la courbe correspondante sur la fig. 22 (courbes 3 Ni + 2 Mn). On voit que l'acidité joue, encore ici, un rôle favorable peu accusé.

Influence de l'ordre d'addition des solutions à l'eau de dilution

Nous avons fait 4 expériences.

Expérience n° 1 : à l'eau de dilution contenant 4,1 % d'acide sulfurique, nous avons ajouté SO^4Ni , puis Cl^2Mn , puis Na^2S .

(2 Mn^{++} + 3 Ni^{++} pour 9.380 de Na^2S)

Exp. n° 2 : Cl^2Mn , puis Na^2S , puis SO^4Ni .

Exp. n° 3 : SO^4Ni , puis Na^2S , puis Cl^2Mn .

Exp. n° 4 : Na^2S , puis Cl^2Mn , puis SO^4Ni .

Après 3 heures de traitement, l'oxydation des solutions était respectivement de :

98,2 %	pour l'essai	1
98,2 %	—	2
94,3 %	—	3
100 %	—	4

Les différences sont donc assez peu marquées.

5) Essais d'oxydation par l'oxygène pur

A 395 cc. d'eau de dilution contenant 4,1 % de SO^4H^2 , nous avons ajouté 100 cc. de solution de Na^2S à 46,9 %, 3 cc. de solution de SO^4Ni à 0,5 % en ions Ni, 2 cc. de solution de Cl^2Mn , de même concentration ionique.

Le sulfure de sodium a été complètement oxydé en 35 minutes par l'oxygène pur, au lieu de 3 heures par l'air, dans les mêmes conditions de concentration des réactifs, d'agitation et de débit gazeux.

La température était de 19° au début du traitement, de 27° à la fin.

Oxydation par injection d'oxygène comprimé. — La solution de 500 cc. a été préparée de la même façon que celle

utilisée dans l'essai précédent : même concentration en sulfure, mêmes quantités d'acide et de catalyseurs. Elle a été placée dans un flacon renversé de 1.000 cc., à tubulure latérale ; dans l'axe du goulot était disposé un tube de verre très effilé ; cet injecteur était branché sur une bombe à oxygène, par l'intermédiaire d'un détendeur ; la pression du gaz détendu était de 1 Kg.

Le petit jet d'oxygène très violent, qui traversait verticalement la solution, produisait une pulvérisation du gaz et l'oxygène s'échappait du flacon par la tubulure latérale, sans entraîner de particules liquides.

L'oxydation totale du sulfure mis en réaction, s'est produite en 50 minutes. La température était de 15° au début, de 19° à la fin de l'expérience. En tenant compte des différences de température des deux essais, on voit que l'agitation de la solution, produite par injection de gaz, est presque aussi effective que celle obtenue par secousses très violentes du flacon. C'est le mode d'agitation le plus qualifié pour de grandes opérations.

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS FAITES AU COURS DE CETTE ÉTUDE

Dans la première partie, nous avons établi les principes généraux du mécanisme de l'oxydation du sulfure de sodium ; nous en avons déduit un mode de dosage rapide.

Nous avons constaté que l'oxydation d'une solution diluée de sulfure de sodium, par dilution avec de l'eau aérée, était favorisée.

- 1° par un *pH* acide de cette eau ;
- 2° par une élévation modérée de la température ;
- 3° par l'action des rayons ultra-violet.

Nous avons conclu, qu'en général, l'oxydation par simple dilution du sulfure dans une eau aérée, était très incomplète.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'oxydation par insufflation d'air, d'une solution diluée de sulfure. Nous avons constaté que :

1° le pH de l'eau de dilution est d'autant plus favorable qu'il est plus acide ; mais il existe une limite d'acidité au delà de laquelle il se produit un dégagement de SH^2 au cours du traitement ;

2° parmi les trois acides minéraux, SO^3H^2 , NO^3H , ClH , l'acide sulfurique est celui qui donne, à égalité de pH , l'oxydation la plus rapide ;

3° la présence, en quantité limitée, de gaz carbonique dans l'air d'oxydation, favorise la destruction du sulfure ;

4° pour un débit d'air déterminé, l'oxydation est d'autant plus rapide que le courant gazeux traversant la solution, est plus divisé ;

5° une élévation modérée de la température favorise la réaction.

Dans la troisième partie, nous avons étudié l'action de quelques catalyseurs :

1° *Les sels de Fer* ne donnent des résultats satisfaisants qu'en présence de gaz carbonique.

2° *Les sels de Nickel* sont d'excellents agents catalytiques ; leur action est en relation avec la quantité ajoutée.

3° *Les sels de Manganèse* donnent des résultats très variables suivant leur concentration, et catalysent l'oxydation d'une façon incomplète, par suite d'une sorte « d'auto-intoxication ».

En général, l'ordre d'addition des solutions de sulfure et de catalyseur, à une eau de dilution acide, exerce une influence sur l'oxydation ultérieure du sulfure de sodium. De même, la nature de l'acide du sel catalyseur rend celui-ci plus ou moins actif. Enfin, l'agitation de la solution est un des facteurs le plus important de la vitesse d'oxydation.

4° *Les mélanges de sels de Nickel et de Manganèse*, pour une même quantité de métal catalyseur, sont plus actifs que chacun de ces métaux pris séparément.

Cet effet ayant été expliqué chimiquement, il nous a été possible de prévoir que les mélanges de Nickel et de Fer,

ou de Manganèse et de Fer, ont une action intermédiaire entre celles des constituants du mélange, et par suite ne sont pas intéressants ; l'expérience a confirmé cette déduction.

5° *L'action des rayons ultra-violet*s est d'autant plus favorable que l'oxydation est plus lente, ce qui semble normal.

6° *L'action du chlore*. — Employé soit à l'état gazeux (en mélange avec l'air servant à l'oxydation), soit à l'état d'eau de chlore ou d'eau de Javel (additionnées à la solution de sulfure), le chlore n'a pas donné de résultats satisfaisants. Au contraire, calculée d'après l'équation théorique :



la réaction n'est pas quantitative. De plus, une fois ce réactif ajouté à la solution de sulfure de sodium, il se produit un ralentissement considérable de la vitesse d'oxydation du sulfure restant.

En général, on pourra suivre la vitesse d'oxydation d'une solution *diluée*, et *prévoir* son ralentissement ou son accélération, *par sa teneur en polysulfures et la variation de la transformation de ces polysulfures en hyposulfite et sulfite*. Par cette observation, il est aisé d'étudier l'action catalytique de nouveaux sels métalliques, employés seuls ou mélangés.

Dans la quatrième partie, nous avons étudié l'oxydation d'une solution de sulfure de sodium plus concentrée. Nous avons fait les constatations suivantes :

1° De petites doses d'acide sulfurique, ajoutées à la solution, augmentent peu la vitesse d'oxydation ; des quantités plus fortes la diminuent considérablement.

2° L'action catalytique des sels de nickel et de manganèse, ou de leur mélange, suivent à peu près les mêmes règles que dans le cas de solutions de sulfure plus diluées.

3° L'action de l'acide sulfurique ajouté au sulfure en présence de catalyseurs suit les mêmes lois qu'en leur absence.

4° Dans les mêmes conditions de température, de concentration des réactifs et d'agitation, l'oxygène utilisé à la place de l'air multiplie par le facteur 5 la vitesse d'oxydation.

5° *L'injection d'oxygène comprimé* dans une solution de Na_2S a montré que ce mode d'agitation est au moins aussi efficace que les autres modes employés.

CONCLUSIONS PRATIQUES

De l'ensemble de cette étude, il convient de retenir un certain nombre de faits essentiels permettant de guider dans la mise au point d'un procédé de purification, par oxydation, d'eaux résiduaires contenant du sulfure de sodium.

1° Par suite de la faible quantité d'air dissous, la dilution d'une solution peu concentrée de sulfure de sodium, par une eau aérée est, en général, insuffisante pour obtenir une oxydation totale. Pour arriver à ce résultat, il faut employer d'énormes volumes d'eau, ce qui rend le procédé inapplicable dans beaucoup de cas.

2° Si l'on détermine le renouvellement de l'air au cours de l'oxydation, celle-ci est d'autant plus rapide que l'agitation de la solution est plus violente ; des essais d'oxydation effectués par barbotage d'air à travers la solution de sulfure, montrent manifestement l'insuffisance de l'agitation produite par le seul passage du courant gazeux. Les résultats maxima observés ont été obtenus par injection dans la solution, du gaz oxydant comprimé.

3° L'action de petites quantités d'acide sulfurique, ajoutées à la solution, est très variable suivant que la solution est diluée ou concentrée. Dans le premier cas (Na_2S à 0,39 %), elles augmentent notablement la vitesse d'oxydation ; dans le second cas (Na_2S à 9,38 %), les faibles quantités n'ont qu'une légère action favorable et les plus fortes ont un effet nettement nuisible, en même temps qu'il se produit des pertes en acide sulfhydrique.

Pour une solution de concentration donnée, il sera donc nécessaire d'effectuer une recherche spéciale pour déterminer si l'emploi d'acide sulfurique doit être adopté ou rejeté.

4° La vitesse d'oxydation subit des variations importantes en présence de catalyseurs.

Certains, comme les sels de fer (avec intervention de l'air ordinaire), ont une action retardatrice.

D'autres, comme les sels de manganèse, les sels de fer (avec intervention de l'air et de gaz carbonique), exigent des conditions spéciales pour être actifs.

Parmi les catalyseurs étudiés, les sels de nickel donnent des résultats exceptionnellement accusés.

Il est préférable d'employer un mélange de sels de Nickel et Manganèse (par ex. SO^4Ni et Cl^2Mn), plutôt que chacun isolément : il se produit une « activation » de l'effet catalytique, par suite de leur différence d'action sur le sulfure de sodium.

La quantité de catalyseur à ajouter sera déterminée, non par la quantité de sulfure à détruire, mais par le volume d'eaux à traiter ; nous avons observé en effet, que pour être très efficace, le catalyseur doit atteindre une concentration donnée, dans le volume liquide, par exemple 5 à 10 milligrammes par litre. Il y a donc intérêt de ce côté à traiter des solutions peu diluées.

On peut récupérer les catalyseurs métalliques utilisés, ceux-ci précipitant sous forme d'oxydes hydratés lorsque l'oxydation est terminée.

L'action de l'acidité sur l'oxydation suit les mêmes règles en présence des catalyseurs qu'en leur absence.

Nous n'avons pas étudié l'influence de la température sur l'activité des catalyseurs, car nous avons toujours opéré systématiquement entre 15 et 20° ; elle est certainement favorable.

5° Les rayons ultra-violetes exercent une action favorable sur la vitesse d'oxydation ; toutefois, leur emploi n'est intéressant que lorsque la réaction est lente.

6° Le chlore, employé en faible ou forte quantité, sous forme de chlore gazeux, d'eau de chlore ou d'eau de Javel, exerce une action retardatrice sur l'oxydation par l'air, du sulfure de sodium.

En résumé, on pourra donc faire intervenir simultanément, suivant les conditions économiques, quelques-uns des facteurs susceptibles de favoriser l'oxydation (*dilution*, *brassage violent* au contact de l'air, température modérée, addition convenable d'acide et de *catalyseurs*, lampes à rayons ultra-violetes), chacun d'eux étant mis en œuvre en tenant compte des résultats obtenus en cours de notre étude.

Application industrielle

Une application indirecte de ce travail de recherche a été faite à Paris, à l'Institut Pasteur. Nous avons pu mener à bien l'étude chimique de la question, dans les Laboratoires de M. Trillat, membre du Conseil d'Hygiène de la Seine, et en collaboration avec M. le D^r Machebœuf, chef de Service ; nous les prions de recevoir ici l'expression de nos remerciements bien sincères.

Le problème était le suivant : des alternateurs sont actionnés par des moteurs à gaz pauvre provenant de quatre gazogènes système Pierson. Ce gaz est lavé avant son admission aux moteurs dans quatre tours où il est mis en contact avec une pluie d'eau froide. Le charbon brûlé dans les gazogènes contenant toujours du soufre, il se produit de l'acide sulfhydrique qui est entraîné par l'eau de lavage. Un système collecteur envoie les eaux des quatre tours dans un égout. Le débit des eaux évacuées est de 80 litres-minute, soit 120 mètres cubes en 24 heures ; leur concentration en SH^2 était de 0,07 % en moyenne, soit plus de 40 cc. de SH^2 par litre.

L'égout descend en pente assez rapide sur une longueur de 50 mètres environ. Comme la vitesse d'écoulement est assez grande (plus de 1 mètre-seconde), il se produit un brassage violent dans le caniveau d'écoulement, ce qui favorise le dégagement de SH^2 de sa solution. De plus, à 40 mètres du point de déversement, des canalisations de chauffage central élèvent considérablement la température intérieure de l'égout, ce qui augmente encore le dégagement de l'acide sulfhydrique : les températures, en cet endroit, sont de 50° dans l'atmosphère et de 32° dans l'eau. Au point de déversement, elles sont respectivement de 29° et 26°.

Il s'en suivait que l'atmosphère de l'égout était chargée d'acide sulfhydrique ; l'odeur se répandait au dehors par les bouches d'aération, et remontait également dans les différents laboratoires par les canalisations d'évacuation des éviers.

Nous avons recherché si l'oxydation catalytique de l'acide sulfhydrique serait assez rapide pour éviter son dégagement. Pour cela, nous avons fait 4 essais.

I. Choix du catalyseur. — Nous nous sommes borné à étudier l'action, sur la solution de SH^2 , des sels de Nickel et de Manganèse, employés seuls ou mélangés, à la concentration de 5 milligrammes de métal catalyseur par litre.

A cet effet, nous avons prélevé, au même instant, 4 échantillons d'eaux, de 500 cc. chacun. Au premier, nous avons ajouté 2,5 mlgr. de Ni^{++} à l'état de chlorure ; au second, 2,5 mlgr. de métal-catalyseur constitué par 66,6 % de Mn^{++} et 33,3 % de Ni^{++} ; au troisième, les proportions inverses, soit 33,3 % de Mn^{++} , 66,6 % de Ni^{++} ; au quatrième, 2,5 mlgr. de Nickel à l'état de sulfate.

Ces essais ont été placés dans quatre flacons de 1 litre qui ont été agités en même temps et de la même façon. Après 2 minutes d'agitation, nous avons ajouté du chlorure de cadmium en poudre : la coloration obtenue nous a déjà indiqué approximativement l'oxydation obtenue.

Résultats. — L'essai additionné de sulfate de Nickel seul est complètement oxydé ; les autres essais sont d'autant moins oxydés qu'il y avait moins de Nickel (1).

En conséquence, pour les essais suivants, nous avons utilisé le sulfate de Nickel seul.

II. Essai de 1 heure. — Le catalyseur a été ajouté d'une manière continue aux eaux sulfhydriques et avant leur déversement dans l'égout. Pour cela, la solution de sulfate de Nickel était mélangée à l'eau de lavage de l'une des tours, au bas de celle-ci. Le mélange du catalyseur à la totalité des eaux évacuées se faisait donc dans le collecteur. La vitesse d'écoulement de la solution et sa concentration en SO_4Ni avaient été calculées pour réaliser une concentration dans les eaux, de 5 mlgr. de Ni^{++} par litre, leur débit étant de 80 litres-minute.

(1) Il ne se produit donc pas d'activation, comme c'était le cas avec le sulfure de sodium ; c'est une vérification de la justesse de notre hypothèse sur l'action catalytique du mélange $\text{Ni}^{++} + \text{Mn}^{++}$ sur l'oxydation de Na_2S (voir page 100).

Nous avons suivi l'oxydation de SH^2 en prélevant des échantillons d'eau, *avant* et *pendant* l'opération, en trois points différents que nous appellerons :

Point A : lieu d'arrivée des eaux dans l'égout

— B : à 20 mètres en aval du point A

— C : à 40 — — —

Les prises d'essais étaient de 1 litre. Nous avons précipité *immédiatement* (1) les ions S^- au moyen de chlorure de cadmium : SH^2 ne pouvait donc s'oxyder par l'air dissous au cours du transport des bouteilles au laboratoire, et la coloration obtenue nous indiquait sur place les concentrations relatives des eaux.

Nous avons titré ces essais en filtrant et lavant le précipité de CdS plus ou moins chargé de soufre, le redissolvant dans NO^3H , neutralisant l'acidité par NaOH en présence de phénolphthaléine (2), et ajoutant une solution titrée de Na^2S fraîchement préparée, en présence de nitroprussiate de sodium : lorsque tous les ions Cd^{++} étaient combinés aux ions S , l'excès de ceux-ci donnaient une coloration violette par combinaison avec le nitroprussiate (3).

Les résultats ont été les suivants :

	SH^2 $\frac{0}{100}$	
	avant	pendant
Point A	0,065	0,063
Point B	0,053	0,022
Point C	0,030	0,006

En outre, un échantillon B_1 a été prélevé pendant l'opération, au point B, en remplissant *complètement* le flacon, le bouchant hermétiquement et ajoutant le chlorure de

(1) Un litre d'eau aérée contient une quantité d'oxygène dissous qui peut oxyder jusqu'à 18 mlg. de SH^2 , à 18° ; la concentration en SH^2 des eaux étudiées, étant de l'ordre de 60 à 70 mlg. au litre, on voit que l'erreur possible, sans ce processus, serait élevée.

(2) Nous avons laissé une très légère acidité, pour éviter la coloration de l'indicateur.

(3) DENIGÈS, — *Précis de chimie analytique*, t. II, page 805. †

cadmium seulement 5 minutes après la prise d'essai : le dosage a donné 0,004 ‰ de SH^2 . Un essai identique, laissé 10 minutes dans ces conditions, ne contenait plus trace de SH^2 .

De ces essais, il résulte :

1) qu'en moins de 40 secondes, pour aller de A en C et en présence du catalyseur, la destruction de SH^2 est de plus de 90 %. L'odeur a disparu. Sans catalyseur, la moitié de SH^2 passe dans l'atmosphère de l'égout ;

2) que l'écoulement des eaux est un peu trop rapide pour permettre que le catalyseur ait le temps d'intervenir quantitativement, bien que l'air dissous dans l'eau soit suffisant à terminer l'oxydation.

En conséquence, nous avons effectué l'essai suivant :

III. Essai de 7 heures. — Dans le caniveau d'écoulement, nous avons placé des briques formant barrage, à 1 mètre de distance les unes des autres et ce, sur une longueur de 10 mètres.

La marche de l'épuration n'a plus été suivie par le contrôle de la teneur sulfhydrique des eaux, mais par celle de l'atmosphère de l'égout, prise en un certain point fixe, à 3 mètres en aval du point A.

Pour cela, nous avons exposé pendant 3 minutes, à l'action de l'air, des papiers-filtre imbibés d'une solution d'acétate de plomb ; ils étaient agités à 1 m. 50 du sol (hauteur de l'égout 1 m. 90), d'un mouvement alternatif de même amplitude, avec la même fréquence, et possédaient le même degré d'humidification, donc le même pouvoir absorbant vis-à-vis de SH^2 ; chaque papier était enfermé dans un tube à essai, duquel on le retirait au moment de contrôle.

Résultats. — Avant l'addition du catalyseur, le papier-essai est complètement noir ; 1/2 heure après le début du traitement, le papier est jaune-brun ; 1 heure après, le régime est établi et les papiers sont à peine colorés après 3 minutes ; on ne perçoit pas l'odeur de SH^2 .

Un quart d'heure après la fin du traitement, un papier-essai redevient complètement noir.

Remarque particulière. — En agitant deux papiers au

même instant dans l'atmosphère de l'égout, l'un à sa partie supérieure, l'autre à 20 cm. au-dessus du caniveau, nous avons constaté que le premier reste blanc alors que le second se teinte légèrement. Par suite, la légère quantité de SH^2 trouvée dans l'atmosphère provient du dégagement d'acide sulfhydrique qui se produit avant que le catalyseur ait pu agir quantitativement.

IV. Essai de 7 heures. — Comme suite à cette remarque, nous avons recommencé l'opération en recouvrant la rigole d'écoulement sur une longueur de 8 mètres.

Les résultats obtenus ont été négatifs : les papiers au plomb étaient en général plus foncés que ceux de l'essai précédent. Deux papiers agités en même temps, l'un à la partie supérieure de l'atmosphère de l'égout, l'autre à 20 cm. au-dessus des planches recouvrant le caniveau, ont montré que c'est en ce dernier endroit que la concentration en SH^2 est la plus élevée.

L'explication est la suivante : le recouvrement du caniveau empêche le renouvellement en oxygène de l'atmosphère en contact avec l'eau ; par suite, celle-ci s'enrichit en azote dissous, l'oxydation ne peut avoir lieu et SH^2 peut se dégager librement avant sa destruction.

En conclusion, on a adopté le simple écoulement d'une solution de sulfate de Nickel dans les eaux d'évacuation, en laissant le caniveau à découvert et plaçant des barrages dans celui-ci pour ralentir leur vitesse d'écoulement. On peut encore espérer, avec le temps, une nouvelle amélioration du traitement, car une partie du catalyseur (NiS) se dépose sur les parois en contact avec l'eau et permettra peut-être de diminuer la consommation en sulfate de Nickel. Celle-ci est actuellement de 2 kilos 400 par jour, soit un prix de 24 fr. pour 120 mètres cubes d'eaux à traiter. Avec l'eau de Javel, on envisageait une dépense de 120 fr., et il aurait fallu prendre des précautions spéciales contre la corrosivité de ce réactif.

Le procédé ci-dessus décrit fonctionne avec succès à l'Institut Pasteur depuis le 22 décembre 1931.

TABLE DES MATIERES

Introduction	11
--------------------	----

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

<i>Mécanisme de l'oxydation du sulfure de sodium</i>	13
Formation de soufre et de soude	13
Formation de polysulfures	15
Formation de sulfite et d'hyposulfite	15
Formation de sulfate	16
Formation de carbonate	16

CHAPITRE II

<i>Titrage des liqueurs primitives et des liqueurs oxydées.</i>	18
Explication du mode opératoire	20
Teneur en hyposulfite et calcul de la proportion de sulfure transformée en hyposulfite	22

CHAPITRE III

<i>Oxydation des solutions de sulfure de sodium par dilution avec une eau aérée</i>	23
Influence du degré de dilution	24
Influence du temps	27
Influence du pH de l'eau de dilution	28
Influence du gaz carbonique	29
Action des rayons ultra-violetes	31
Influence de la température	32
Sensibilité à l'oxydation d'une solution de sulfure de sodium	33

DEUXIEME PARTIE

Oxydation de solutions de sulfure de sodium par insufflation d'air

Introduction	35
--------------------	----

CHAPITRE I

<i>Appareil pour l'étude de l'oxydation en fonction de divers facteurs</i>	38
Principe	38
Réglage de la température	40
Utilisation du gaz carbonique	40
Emploi de l'eau de chlore	42

CHAPITRE II

<i>Etude des influences diverses agissant sur l'oxydation du sulfure de sodium en solution, par un courant d'air</i>	44
Solution de sulfure de sodium de réserve	45
Action de pH de l'eau de dilution	45
Le gaz carbonique, cause de l'odeur sulhydrique d'une solution de sulfure	45
Action de la nature de l'acide ajouté	48
Influence de la finesse des bulles d'air traversant une solution	56
Influence de la température	60

TROISIEME PARTIE

Oxydation en présence de catalyseurs

Introduction	63
--------------------	----

CHAPITRE I

<i>Catalyse par les sels de Fer</i>	64
Préparation des solutions de fer	64
Recherche de la dose de catalyseur à utiliser	65

Essais comparatifs avec les différents sels de fer ..	69
Catalyse en présence de gaz carbonique	73
Conclusion	77

CHAPITRE II

<i>Catalyse par les sels de Nickel</i>	78
Essais d'oxydation après dilution de la solution de sulfure dans une eau acide	78
Choix du sel à employer et de l'ordre d'addition du sulfure et du catalyseur à l'eau de dilution ..	79
Catalyse par SO^4Ni à diverses concentrations	81
Influence de l'agitation	85
Essai avec intervention de gaz carbonique	89
Essai de catalyse par la poudre de Nickel	89

CHAPITRE III

<i>Catalyse par les sels de Manganèse</i>	91
Différents sels utilisés	91
Essai avec MnO^4K et MnO^2 fraîchement précipité.	93
Action de quantités croissantes de MnCl^2	95

CHAPITRE IV

<i>Catalyse par un mélange de deux sels métalliques</i>	100
Catalyse par le mélange $\text{SO}^4\text{Ni} + \text{Cl}^2\text{Mn}$	100
Catalyse par le mélange $\text{SO}^4\text{Ni} + (\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$	104
Catalyse par le mélange $\text{Cl}^2\text{Mn} + (\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$	106

CHAPITRE V

A) <i>Action des rayons ultra-violets</i>	108
B) <i>Action du chlore</i>	113

QUATRIEME PARTIE

Oxydation de solutions concentrées

I. <i>Action de l'acidité de l'eau de dilution</i>	119
II. <i>Action catalytique de sulfate de Nickel</i>	122
Influence de l'acidité de l'eau de dilution	122

Action de quantités croissantes de catalyseur, pour une acidité donnée	125
III. <i>Catalyse par le chlorure manganeux</i>	126
Action de quantités croissantes de catalyseur, pour une acidité donnée	128
Influence de l'acidité de l'eau de dilution	128
IV. <i>Catalyse par le mélange $SO^4Ni + Cl^2Mn$</i>	129
Influence de l'acidité de l'eau de dilution	131
Influence de l'ordre d'addition des solutions à l'eau de dilution	132
V. <i>Essais d'oxydation par l'oxygène pur</i>	132
Oxydation par injection d'oxygène comprimé ..	132
RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS FAITES AU COURS DE L'ÉTUDE.	133
CONCLUSIONS PRATIQUES	137
APPLICATION INDUSTRIELLE	139

SECONDE THESE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LES MÉTAUX, CATALYSEURS D'OXYDATION

Lu et accepté :

Les membres du Jury :

L. MEUNIER, M. LEMARCHAND,

C. FROMAGEOT.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lyon,*

Membre de l'Institut :

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 9 octobre 1931,

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université :

Joseph GHEUSI.

CAHORS, IMP. COUESLANT (*personnel intéressé*). — 43.364

